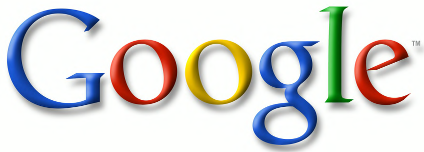




Leitfaden

für den

Unterricht in der anorganischen Chemie

didaktisch bearbeitet

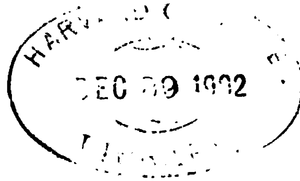
von

Dr. Joachim Sperber.

Zweiter Teil.



ZÜRICH
Verlag von E. Speidel
Akad.-polytechnische Buchhandlung.
1901.



Druck von J. LEEMANN vorm. J. SCHABELITZ, Zürich.

Begleitwort.

Dem vorliegenden zweiten Teile meines Buches kann ich kein besseres Begleitschreiben auf den Weg mitgeben, als dass ich hier die Worte mitteile, die *Biltz* dem ersten Teile in der „Chemiker-Zeitung" No. 89, 1899 gewidmet hat. Biltz sagt da wörtlich:

„Das vorliegende Buch stellt einen eigenartigen Versuch dar. Es ist der erste Teil einer ausführlichen Disposition für ein Colleg der unorganischen Chemie, dessen Benutzung dem Lehrer sicherlich oft von Nutzen sein wird. Und andererseitz kann es vom Schüler verwendet werden, der das in einem dem Buche sich anschliessenden Vortrage Gehörte zu Hause durcharbeiten will. Der Lehrgang baut durchweg auf Experimenten auf, die zum grossen Teile durch treffliche Abbildungen (in Autotypie) dargestellt sind. Dem Plane des Buches entsprechend, sind Gesetzmässigkeiten, neue Begriffe etc. nur kurz definiert, nicht aber, wie es in einem auch für das Selbststudium bestimmten Lehrbuche der Fall sein müsste, ausführlicher dargestellt und durch Zahlenbeispiele erläutert; offenbar ist vorausgesetzt, dass all das dem Schüler im Vortrage genügend klargelegt wird. Besonders muss die Uebersichtlichkeit des Ganzen, die Klarheit im einzelnen hervorgehoben werden; auch sei erwähnt, dass die neuesten Fortschritte der Wissenschaft Berücksichtigung gefunden haben — ein Lob, das man leider nicht allen neueren Lehrbüchern spenden darf.

„Erwähnt seien einige — übrigens unbedeutende — Einzelheiten, an denen Anstoss zu nehmen sein könnte. Einmal wäre es vielleicht zweckmässig, die angeführten organischen Verbindungen, wie Benzol, Terpentinöl, fortzulassen. Und dann erscheint es mir überflüssig, für „NH_4" die Abkürzung „Am" zu erwähnen; sie kürzt kaum ab und erschwert nur dem Lernenden die Aufgabe. Der Verf. führt übrigens auf Seite 119 selbst aus, dass eine Vereinfachung und Beschränkung der Abkürzungen höchst erwünscht sei.

„Der Fortsetzung des Werkes darf mit Interesse entgegengesehen werden."

Das Zeichen Am für Ammonium (NH_4) gebrauche ich selbst nicht; dasselbe wurde nur deshalb angeführt, weil es noch immer in der Litteratur figuriert.

Aus der folgenden Einleitung ist zu ersehen, dass bei der Behandlung, die ich den Oxysäuren zu teil werden lasse, das Benzol unentbehrlich war. Hätte ich nun das Terpentinöl weggelassen, so würde ein Glied in der (regelmässigen) Kette: $C_n H_{2n+2}$, $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n-2}$, $C_n H_{2n-4}$, $C_n H_{2n-6}$ gefehlt haben.

Von anderer Seite wurde ich hie und da wegen der knappen Ausdrucksweise missverstanden. Wenn ich zum Beispiel (I. T. S. 9—10) sagte: «In keiner der vielen Wasserstoffverbindungen findet man weniger Wasserstoff als in der Salzsäure, weniger als einen Gewichtsteil, wohl aber ein ganzes Vielfaches davon, z. B. im Wasser (-Dampf) zweimal, im Ammoniak dreimal und im Grubengas viermal soviel als in der Salzsäure», so meinte ich unter genau gleichen Umständen, d. h. im Gaszustande in gleichen Volumen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke. Ich überliess es dem Lehrer, der es ja weiss, dies auch zu bemerken.

Auf die Entscheidung, ob die kleinste von einem Elemente in einer Verbindung gefundene Gewichtsmenge das Atomgewicht oder ein aliquoter Teil des letztern sei, kann aus pädagogischen Gründen erst im dritten Teile meines Buches hingewiesen werden.

Aus den gleichen Gründen konnte die Definition von Säuren und Basen erst im vorliegenden Teile erweitert werden.

Die Begriffe werden eben da entwickelt, wo sie enthalten sind und vom Schüler verstanden und gleich angewendet werden können.

Uebrigens wünsche ich dem vorliegenden Teile die gleiche freundliche Aufnahme, die der erste Teil bei Lehrenden und Lernenden gefunden hat.

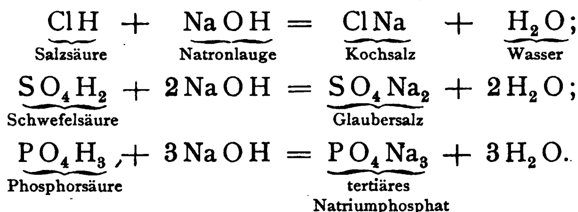
ZÜRICH, im Mai 1901.

Der Verfasser.

Einleitung.

Für das Benzol (C_6H_6) hat man verschiedene Strukturformeln aufgestellt, von denen aber die Sechseckformel von *Kekulé* und die Diagonalformel von *Claus* (I. T. [Teil] S. [Seite] 110) am gebräuchlichsten sind. Nach der Sechseckformel ist jedes Kohlenstoffatom an zwei andere Kohlenstoffatome abwechselnd einfach und zweifach gebunden; nach der Diagonalformel ist jedes Kohlenstoffatom an drei andere Kohlenstoffatome einfach, durch je eine Valenz, gebunden. Jede Formel ist eine andere graphische Darstellung für ein und dieselbe chemische Verbindung.

In einer Säure lassen sich gewöhnlich die Wasserstoffatome durch Metalle ersetzen, wobei Salze entstehen (I. T. S. 16—17); z. B.:



$$\underbrace{ClH}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{NaOH}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{ClNa}_{\text{Kochsalz}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}};$$

$$\underbrace{SO_4H_2}_{\text{Schwefelsäure}} + 2\,NaOH = \underbrace{SO_4Na_2}_{\text{Glaubersalz}} + 2\,H_2O;$$

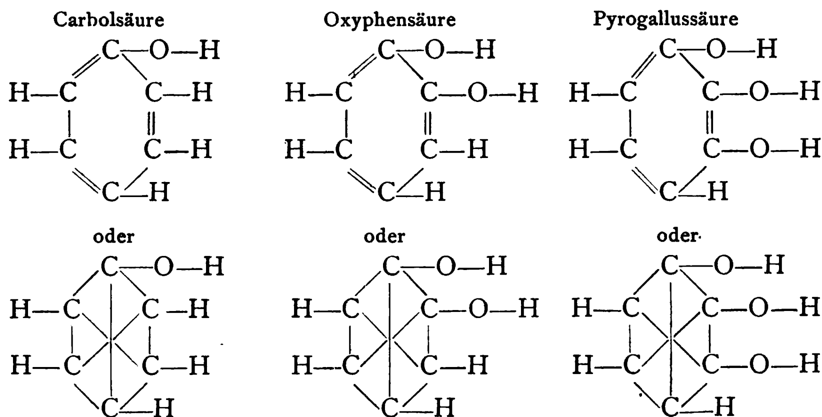
$$\underbrace{PO_4H_3}_{\text{Phosphorsäure}} + 3\,NaOH = \underbrace{PO_4Na_3}_{\substack{\text{tertiäres}\\ \text{Natriumphosphat}}} + 3\,H_2O.$$

Es giebt gewisse sauerstoffwasserstoffhaltige Derivate (Abkömmlinge) des Benzols von saurer Natur, in denen ein Teil des Wasserstoffes durch Metalle ersetzbar, ein anderer Teil aber durch Metalle nicht ersetzbar ist. Zu diesen Körpern gehört vor allem die bekannte Carbolsäure C_6H_6O, ferner die Oxyphensäure *(das Brenzcatechin)* $C_6H_6O_2$ und die Pyrogallussäure $C_6H_6O_3$. Die Carbolsäure enthält nur ein Atom Sauerstoff; in ihr ist auch nur ein Atom Wasserstoff durch Metalle ersetzbar. Die Oxyphensäure enthält zwei Atome Sauerstoff; in derselben können auch nur zwei Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden. Die Pyrogallussäure enthält drei Atome Sauerstoff; in ihr sind auch nur drei Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzbar.

In einer Oxysäure (I. T. S. 38) sind also erfahrungsgemäss nur diejenigen Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar, zu denen es

entsprechende Sauerstoffatome giebt. Diese Tatsache giebt nähere Auskunft über die Konstitution (I. T. S. 13) der Oxysäuren. Für die angeführten Säuren sind drei Kombinationen möglich: 1. alle Wasserstoffatome sind an Kohlenstoff gebunden; 2. alle Wasserstoffatome sind an Sauerstoff gebunden; 3. ein Teil des Wasserstoffes ist an Kohlenstoff und ein Teil an Sauerstoff gebunden.

Wären alle Wasserstoffatome an Kohlenstoff gebunden, so wären alle auf die gleiche Art gebunden, und es müssten entweder alle oder gar keine Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sein. *) Wären alle Wasserstoffatome an Sauerstoff gebunden, so wären wieder alle auf die gleiche Art gebunden, und es müssten ebenfalls entweder alle oder gar keine Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sein. Da aber ein Teil des Wasserstoffes durch Metalle ersetzbar und ein Teil durch Metalle nicht ersetzbar ist, so muss ein Teil des Wasserstoffes an Sauerstoff und ein Teil an Kohlenstoff gebunden sein. Da ferner in den angeführten Säuren stets nur so viele Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sind, als sie Sauerstoffatome enthalten, so folgt daraus, dass die durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome an Sauerstoff und die durch Metalle nicht ersetzbaren Wasserstoffatome an Kohlenstoff gebunden sind. An jedes Sauerstoffatom ist ein Wasserstoffatom gebunden; um ein Wasserstoffatom zu binden, braucht es eine Valenz (I. T. S. 12), folglich bleibt jedem Sauerstoffatome eine Valenz (I. T. S. 41) übrig, mit der es an Kohlenstoff gebunden ist:



*) Um einer unpädagogischen Hyperkritik vorzubeugen, sei bemerkt, dass das Benzolkalium den Gedanken des Autors dabei nicht entgangen ist.

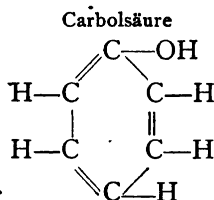
Wie für das Benzol, so hat man für seine Derivate mehrere Strukturformeln, namentlich die Sechseck- und Diagonalformel.

Um anzudeuten, dass der durch Metalle ersetzbare Wasserstoff in enger Beziehung zum Sauerstoffe steht, lässt man den Valenzstrich zwischen beiden weg und setzt:

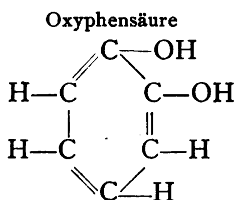


d. h. in der Gruppe — *OH* ist der Wasserstoff an Sauerstoff durch eine Valenz eng gebunden; dem Sauerstoffe bleibt noch eine Valenz übrig, somit erscheint diese Gruppe nach aussen einwertig:

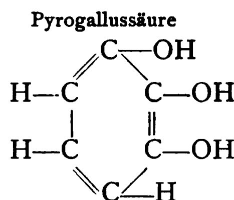
Carbolsäure



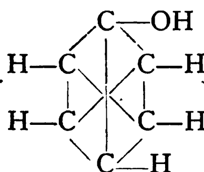
Oxyphensäure



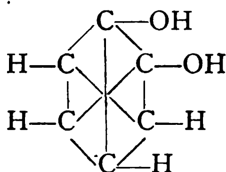
Pyrogallussäure



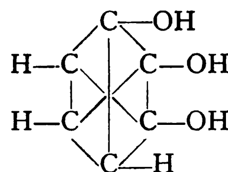
oder



oder



oder



Hydroxyl

heisst die nach aussen einwertige Gruppe OH, weil sie aus Hydrogenium (Wasserstoff) und Oxygenium (Sauerstoff) besteht.

Basicität der Säuren.

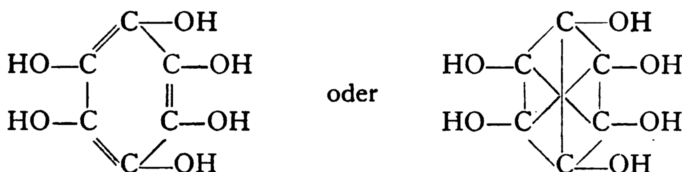
(I. T. S. 75.)

In einer Oxysäure sind nur diejenigen Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar, die in Form von Hydroxyl in ihr enthalten sind.

*) Im Hexaoxybenzol $C_6H_6O_6$ sind alle Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar, weil sie alle in Form von Hydroxyl gebunden sind:

*) Ein Chemiker würde sich ein hohes wissenschaftliches und pädagogisches Verdienst erwerben, wenn es ihm gelingen würde, ein sekundäres Salz der unterphosphorigen Säure darzustellen; die Möglichkeit ist im Diäthylester der phenylphosphinigen Säure und in der Entstehung beider gegeben. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phenylphosphinige Säure beweist nicht, dass die unter-

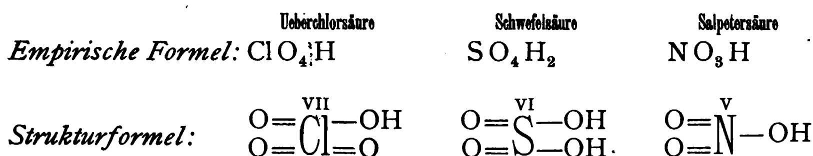
Hexaoxybenzol.



Konstitution der Säuren.

Wenn man die Strukturformel einer anorganischen Oxysäure schreiben will, so schreibt man das Symbol des der Säure zu Grunde liegenden Elementes, welches gewöhnlich der Säure den Namen giebt, setzt an je einen Valenzstrich je eine Hydroxylgruppe, so lange es noch durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome giebt, an je einen Valenzstrich weitere durch Metalle nicht ersetzbare Wasserstoffatome und an je zwei Valenzstriche weitere Sauerstoffatome, wenn solche vorhanden; z. B.:

	Ueberchlorsäure	Schwefelsäure	Salpetersäure
Empirische Formel:	ClO_4H	SO_4H_2	NO_3H



Die Ueberchlorsäure ClO_4H ist die höchste Sauerstoffverbindung des Chlors; in ihr ist Chlor siebenwertig, während es in seiner Wasserstoffverbindung, in der Salzsäure ClH (I. T. S. 35), einwertig ist. Die Schwefelsäure SO_4H_2 ist die höchste Sauerstoffverbindung des Schwefels; in ihr ist Schwefel sechswertig, während er in seiner Wasserstoffverbindung, im Schwefelwasserstoff H_2S (I. T. S. 63), zweiwertig ist.*) Die Salpetersäure NO_3H ist die höchste Sauer-

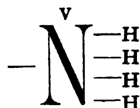
phosphorige Säure immer einbasisch ist; vielmehr deuten beide Reaktionen darauf hin, dass die unterphosphorige Säure unter Umständen eine intramoleculare Umlagerung erfährt, so dass sie bald als einbasische, bald als zweibasische Säure auftreten kann; dafür spricht auch der Umstand, dass die unterphosphorige Säure leicht in Orthophosphorsäure (PO_4H_3) überzugehen vermag, in der alle Wasserstoffatome in Form von Hydroxyl gebunden sind. — Eine zweibasische unterphosphorige Säure würde sich für die Ableitung der Konstitution der Mineralsäuren vorzüglich eignen, sonst muss man seine Zuflucht zu den Phenolen nehmen.

*) In der Ueberschwefelsäure ist der Schwefel auch sechswertig.

stoffverbindung des Stickstoffes; in ihr ist der Stickstoff fünfwertig, während er in seiner Wasserstoffverbindung, im Ammoniak NH_3 (I. T. S. 83), dreiwertig ist.

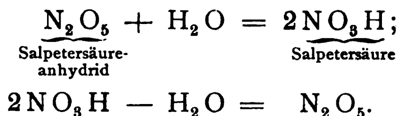
Es giebt also Elemente, bei denen die Valenz erfahrungsgemäss variabel ist.*) Die Minimalvalenz eines solchen Elementes lernt man in seiner Wasserstoffverbindung, die Maximalvalenz desselben in seiner höchsten Sauerstoffverbindung kennen. So ist Chlor im Minimum einwertig, im Maximum siebenwertig; Schwefel im Minimum zweiwertig, im Maximum sechswertig; Stickstoff im Minimum dreiwertig, im Maximum fünfwertig.

Von diesem Standpunkte erscheint die Einwertigkeit des Radikals Ammonium NH_4 (I. T. S. 85) begreiflich. Im Ammonium ist Stickstoff fünfwertig; mit vier Valenzen bindet derselbe vier Atome Wasserstoff; da bleibt ihm eine Valenz frei, daher erscheint das Radikal nach aussen einwertig:



Säureanhydride.

Zu einer Säure giebt es in der Regel ein Säureanhydrid (*Säure ohne Wasser*), das mit Wasser die entsprechende Säure bildet; umgekehrt, entzieht man einer Säure Wasser, so erhält man gewöhnlich deren Anhydrid; z. B.:



$$\underbrace{N_2O_5}_{\text{Salpetersäure-anhydrid}} + H_2O = 2\underbrace{NO_3H}_{\text{Salpetersäure}};$$

$$2NO_3H - H_2O = N_2O_5.$$

Säurehydrate

nennt man die eigentlichen Säuren im Gegensatze zu den Anhydriden.

Im Anhydride besitzt das Grundelement die gleiche Valenz, wie im Hydrate:

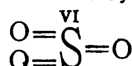
---

*) Die Frage, warum die Valenz variabel ist, soll im dritten Teile dieses Werkes erörtert werden.

Schwefelsäurehydrat

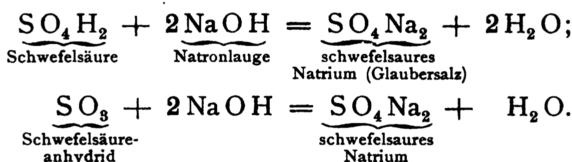


Schwefelsäureanhydrid



Die Säureanhydride verändern blaues Lackmuspapier in trockenem Zustande nicht; wohl aber röten sie es in feuchtem Zustande, in welchem Säurehydrate sich bilden, die das blaue Lackmuspapier rot färben (I. T. S. 16).

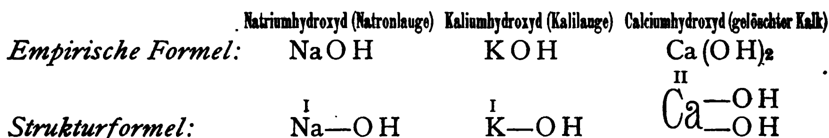
Wie die Säurehydrate (I. T. S. 16 u. 34), so bilden auch die Säureanhydride mit Basen Salze; z. B.:



$$\underbrace{SO_4H_2}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{2\,NaOH}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{SO_4Na_2}_{\text{schwefelsaures Natrium (Glaubersalz)}} + 2\,H_2O;$$

$$\underbrace{SO_3}_{\text{Schwefelsäure-anhydrid}} + 2\,NaOH = \underbrace{SO_4Na_2}_{\text{schwefelsaures Natrium}} + H_2O.$$

Wie die Säuren, so enthalten auch die Basen Hydroxyl; z. B.:



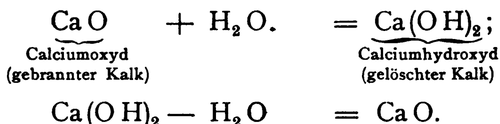
	Natriumhydroxyd (Natronlauge)	Kaliumhydroxyd (Kalilauge)	Calciumhydroxyd (gelöschter Kalk)
Empirische Formel:	$NaOH$	KOH	$Ca(OH)_2$
Strukturformel:	$\overset{I}{Na}—OH$	$\overset{I}{K}—OH$	$\overset{II}{Ca}\begin{smallmatrix}—OH\\—OH\end{smallmatrix}$

Oxybasen

heissen die sauerstoffhaltigen Basen zum Unterschiede vom Ammoniak NH_3 (I. T. S. 83) und dessen basischen sauerstofffreien Derivaten.

Basenanhydride.

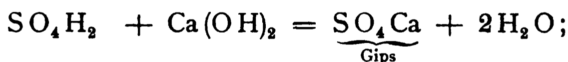
Wie es zu den Oxysäuren Säureanhydride giebt, so giebt es auch zu den Oxybasen Basenanhydride, die mit Wasser die entsprechenden Basen bilden; umgekehrt, entzieht man einer Basis Wasser, so erhält man deren Anhydrid; z. B.:



$$\underbrace{CaO}_{\text{Calciumoxyd (gebrannter Kalk)}} + H_2O. = \underbrace{Ca(OH)_2}_{\text{Calciumhydroxyd (gelöschter Kalk)}};$$

$$Ca(OH)_2 - H_2O = CaO.$$

Wie die Basen (I. T. S. 83), so bilden auch ihre Anhydride mit Säuren Salze; z. B.:



$$SO_4H_2 + Ca(OH)_2 = \underbrace{SO_4Ca}_{\text{Gips}} + 2H_2O;$$



$$SO_4H_2 + CaO = SO_4Ca + H_2O.$$

Säuren und Basen.

Die Sauerstoff- und Hydroxylverbindungen der Metalloide sind gewöhnlich saurer Natur; die Sauerstoff- und Hydroxylverbindungen der Metalle sind gewöhnlich basischer Natur (I. T. S. 17).

Z. B. Chloroxyd *(Unterchlorigsäureanhydrid)* Cl_2O und Chlorhydroxyd *(unterchlorige Säure)* $ClOH$ sind saurer Natur; Calciumoxyd *(gebrannter Kalk)* CaO und Calciumhydroxyd *(gelöschter Kalk)* $Ca(OH)_2$ sind basischer Natur.

Ein Körper ist saurer Natur, wenn er mit Basen Salze bildet; ein Körper ist basischer Natur, wenn er mit Säuren Salze bildet.

Oxysalze

heissen die Salze der Oxysäuren zum Unterschiede von den Haloidsalzen, welche Salze der Haloidsäuren (I. T. S. 38) sind.

Konstitution der Oxysalze.

Die Strukturformel eines Oxysalzes schreibt man genau so, wie die Strukturformel der dem Salze zu Grunde liegenden Oxysäure (II. T. S. 8), *nur kommt im Salze an Stelle des Hydroxylwasserstoffes das Metall hin* (I. T. S. 16).

Neutralisation

heisst der Vorgang der Vereinigung einer Säure mit einer Basis zu einem Salze, in welchem die saure und basische Natur der Komponenten zum Teil oder ganz aufgehoben, neutralisiert ist; z. B.:

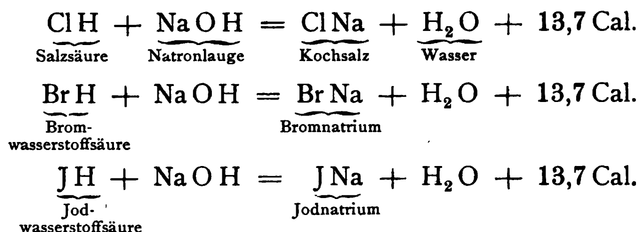
	Schwefelsäure	Saures schwefelsaures Natrium	Neutrales schwefelsaures Natrium (Glaubersalz)
Empirische Formel:	SO_4H_2	SO_4HNa	SO_4Na_2
Strukturformel:	$\begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix} S \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix}$	$\begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix} S \begin{matrix} -ONa \\ -OH \end{matrix}$	$\begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix} S \begin{matrix} -ONa \\ -ONa \end{matrix}$

	(Hypothetische) Kohlensäure	Basisches Kupfercarbonat (Malachit)	Neutrales Zinkcarbonat (Galmei)
Empirische Formel:	CO_3H_2	$CO_3(CuOH)_2$	CO_3Zn
Strukturformel:	$O=C \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix}$	$O=C \begin{matrix} -OCuOH \\ -OCuOH \end{matrix}$	$O=C \begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix} \!>\! Zn$

* Neutralisationswärme

nennt man die Wärmetönung (I. T. S. 115), die bei der Reaktion zwischen einer Säure und einer Basis stattfindet.

Wenn man starke Säuren und starke Basen in verdünnten wässrigen Lösungen in äquivalenten Mengen zusammenbringt, so erhält man immer die gleiche Wärmetönung; z. B.:



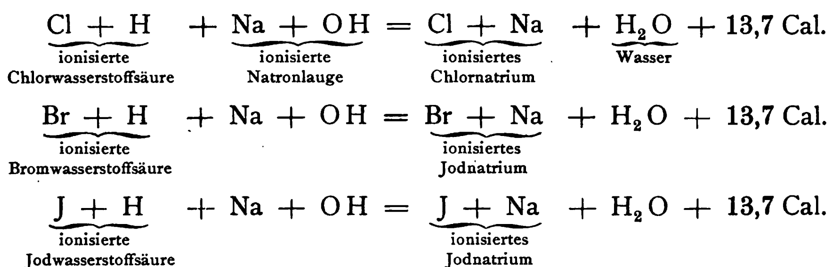
$$\underbrace{\mathrm{ClH}}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{\mathrm{NaOH}}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{\mathrm{ClNa}}_{\text{Kochsalz}} + \underbrace{\mathrm{H_2O}}_{\text{Wasser}} + 13{,}7\ \mathrm{Cal.}$$

$$\underbrace{\mathrm{BrH}}_{\text{Bromwasserstoffsäure}} + \mathrm{NaOH} = \underbrace{\mathrm{BrNa}}_{\text{Bromnatrium}} + \mathrm{H_2O} + 13{,}7\ \mathrm{Cal.}$$

$$\underbrace{\mathrm{JH}}_{\text{Jodwasserstoffsäure}} + \mathrm{NaOH} = \underbrace{\mathrm{JNa}}_{\text{Jodnatrium}} + \mathrm{H_2O} + 13{,}7\ \mathrm{Cal.}$$

Obschon die Affinität dieser verschiedenen Säuren zum Alkali (Na OH) verschieden ist (I. T. S. 38—39), so ist doch merkwürdigerweise die Neutralisationswärme bei allen gleich.

Nach der Ionentheorie von Arrhenius (I. T. S. 60) lässt sich diese Erscheinung leicht erklären. In verdünnter wässriger Lösung sind die starken Säuren, Basen und deren Salze in Ionen gespalten. Das Wasser selbst ist wenig oder fast gar nicht dissociiert, wie es auch die Elektrizität wenig oder fast gar nicht leitet. Bringt man solche Säuren und Basen zusammen, so findet die Reaktion zwischen den Ionen nach folgenden thermochemischen Reaktionsgleichungen statt:



$$\underbrace{\mathrm{Cl} + \mathrm{H}}_{\text{ionisierte Chlorwasserstoffsäure}} + \underbrace{\mathrm{Na} + \mathrm{OH}}_{\text{ionisierte Natronlauge}} = \underbrace{\mathrm{Cl} + \mathrm{Na}}_{\text{ionisiertes Chlornatrium}} + \underbrace{\mathrm{H_2O}}_{\text{Wasser}} + 13{,}7\ \mathrm{Cal.}$$

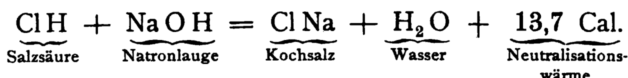
$$\underbrace{\mathrm{Br} + \mathrm{H}}_{\text{ionisierte Bromwasserstoffsäure}} + \mathrm{Na} + \mathrm{OH} = \underbrace{\mathrm{Br} + \mathrm{Na}}_{\text{ionisiertes Jodnatrium}} + \mathrm{H_2O} + 13{,}7\ \mathrm{Cal.}$$

$$\underbrace{\mathrm{J} + \mathrm{H}}_{\text{ionisierte Jodwasserstoffsäure}} + \mathrm{Na} + \mathrm{OH} = \underbrace{\mathrm{J} + \mathrm{Na}}_{\text{ionisiertes Jodnatrium}} + \mathrm{H_2O} + 13{,}7\ \mathrm{Cal.}$$

Wenn man also starke Säuren und Basen in verdünnter Lösung zusammenbringt, so findet immer die gleiche Vereinigung zwischen den elektronegativen Hydroxyl-Ionen und den elektropositiven Wasserstoff-Ionen statt, der auch die gleiche Wärmetönung entsprechen muss, die 13,7 Cal. auf ein Grammäquivalent beträgt.

Die Neutralisationswärme giebt Auskunft, ob eine Säure ein- oder mehrbasisch ist.

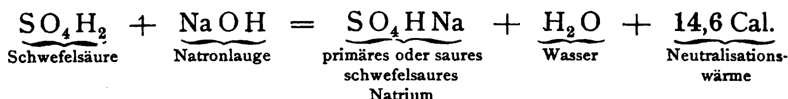
Wenn eine Säure einbasisch ist, so vermag sie in der Regel nur neutrale Salze zu bilden (I. T. S. 75; II. T. S. 7); z. B.:



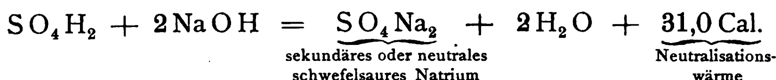
$$\underbrace{ClH}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{NaOH}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{ClNa}_{\text{Kochsalz}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{13{,}7\ \text{Cal.}}_{\text{Neutralisationswärme}}$$

Bringt man das Salz einer solchen Säure mit der Säure oder Basis zusammen, so findet gewöhnlich keine weitere Reaktion und somit auch keine Wärmetönung (I. T. S. 115) statt.

Wenn aber eine Säure mehrbasisch ist, so vermag sie gewöhnlich saure und neutrale Salze zu bilden (I. T. S. 76; II. T. S. 11); z. B.:

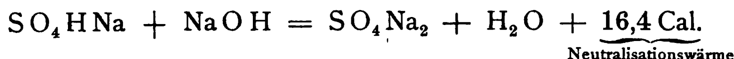


$$\underbrace{SO_4H_2}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{NaOH}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{SO_4HNa}_{\text{primäres oder saures schwefelsaures Natrium}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{14{,}6\ \text{Cal.}}_{\text{Neutralisationswärme}}$$



$$SO_4H_2 + 2NaOH = \underbrace{SO_4Na_2}_{\text{sekundäres oder neutrales schwefelsaures Natrium}} + 2H_2O + \underbrace{31{,}0\ \text{Cal.}}_{\text{Neutralisationswärme}}$$

Bringt man das saure Salz mit der Basis oder das neutrale mit der Säure zusammen, so findet gewöhnlich eine Reaktion und eine Wärmetönung statt; z. B.:



$$SO_4HNa + NaOH = SO_4Na_2 + H_2O + \underbrace{16{,}4\ \text{Cal.}}_{\text{Neutralisationswärme}}$$

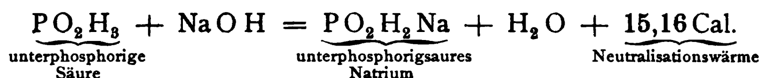
$$(SO_4Na_2aq, nSO_4H_2aq) = -\frac{n}{n+0{,}8} \cdot 3{,}3\ \text{Cal.} = Q. \text{*)}$$

für	$n = 1$	$Q = -1{,}83$ Cal.
„	$n = 2$	$Q = -2{,}36$ „
„	$n = 4$	$Q = -2{,}75$ „

Um zu entscheiden, ob eine Säure ein- oder mehrbasisch ist, neutralisirt man dieselbe mit einem Aequivalent von der Basis, d. h. mit derjenigen Menge, die nötig ist, um ein Atom Wasserstoff zu ersetzen, und bestimmt die Neutralisationswärme. Nun setzt man

*) Es ist dies eine von Thomsen empirisch aufgestellte thermochemische Gleichung (I. T. S. 115), welche die beim Mischen von Schwefelsäure mit neutralem Natriumsulfat eintretende Wärmetönung darstellt.

zu dem Salze noch weitere Aequivalente von der Basis hinzu; entwickelt sich dabei Neutralisationswärme, so ist die Säure mehrbasisch; entwickelt sich aber keine Neutralisationswärme, so ist sie einbasisch, z. B.:



$$\underbrace{PO_2H_3}_{\text{unterphosphorige Säure}} + NaOH = \underbrace{PO_2H_2Na}_{\text{unterphosphorigsaures Natrium}} + H_2O + \underbrace{15{,}16\,\text{Cal.}}_{\text{Neutralisationswärme}}$$



$$(PO_2H_2Na\,aq, NaOH\,aq) = \text{ca. } 0\,\text{Cal. (I. T. S. 116).}$$

Aus dem thermochemischen Verhalten der unterphosphorigen Säure würde demnach folgen, dass dieselbe einbasisch ist, d. h. dass in ihr nur ein Atom Wasserstoff durch Metalle ersetzbar ist.



Sauerstoffverbindungen der Metalloide.

(I. T. S. 24 u. 113.)

Sauerstoffverbindungen des Wasserstoffes.

(I. T. S. 23.)

A. **Wasser (Wasserstoffoxyd)** H_2O.

(I. T. S. 58.)

B. **Wasserstoffsuperoxyd** H_2O_2.

(I. T. S. 61.)

Die Sauerstoffverbindungen des Wasserstoffes sind als Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffes im ersten Teile dieses Werkes behandelt worden.

I. Sauerstoffverbindungen der ersten Gruppe der Metalloide, der Halogene.

(I. T. S. 24.)

1. Sauerstoffverbindungen des Fluors

sind nicht bekannt, indem Fluor von allen chemisch aktiven Elementen das einzige ist, welches mit Sauerstoff bis jetzt nicht in Verbindung gebracht werden konnte.

2. Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Säureanhydride			Säurehydrate	
Name	Molecularformel		Name	Molecularformel
Unterchlorigsäureanhydrid	Cl_2O		Unterchlorige Säure	$ClOH$
Chlorig-Chlorsäureanhydrid	ClO_2	→	Chlorige Säure	ClO_2H
			Chlorsäure	ClO_3H
			Ueberchlorsäure	ClO_4H

* A. Chlormonoxyd, Unterchlorigsäureanhydrid.

Molecularformel und Moleculargewicht:

$Cl_2O = 87$ (86,90 — I. T. S. 119).

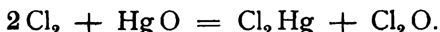
Strukturformel:



Cl — O — Cl.

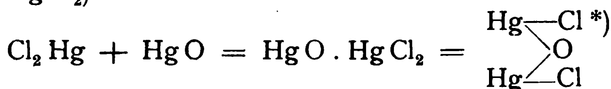
Darstellung.

Man lässt Chlor (Cl_2) auf gelbes Quecksilberoxyd (HgO) einwirken, welches ein amorphes Pulver bildet. In fein verteiltem Zustande reagieren die Körper energischer; damit die Reaktion nicht zu lebhaft wird, erhitzt man vorher das Quecksilberoxyd in einem Tigel während einiger Stunden auf ca. 400° — bei höherer Temperatur zersetzt es sich —, um es kompakter zu machen. Man bringt die Masse in das innere, etwa 50 cm lange Rohr eines horizontal aufgestellten Liebig'schen Kühlers, soweit das Kühlwasser reicht; als solches benutzt man in dem Falle Eiswasser. Wenn das Präparat gut vorgekühlt ist, leitet man über dasselbe aus einem Chlorentwicklungsapparate (I. T. S. 27) gut gewaschenes und getrocknetes Chlor in langsamem Strome, den man durch einen in den Abzug führenden Gabelhahn reguliert. Den Anstoss zur Reaktion giebt die Affinität des Chlors zum Quecksilber (Hg), wodurch Quecksilberchlorid, Sublimat (Cl_2Hg) entsteht; zugleich vereinigt sich der Sauerstoff (O_2) in statu nascendi, im Entstehungszustande (I. T. S. 90) mit dem überschüssigen Chlor zu Chlormonoxyd:



$$2Cl_2 + HgO = Cl_2Hg + Cl_2O.$$

Das Sublimat seinerseits vereinigt sich mit dem überschüssigen Quecksilberoxyd zu einer Doppelverbindung, zu Quecksilberoxychlorid ($HgO . HgCl_2$):



$$Cl_2Hg + HgO = HgO . HgCl_2 = \begin{matrix} Hg—Cl \\ \rangle O \\ Hg—Cl \end{matrix}\ *)$$

Man kann beide Reaktionen durch eine Gleichung ausdrücken:



$$2Cl_2 + 2HgO = HgO . HgCl_2 + Cl_2O.$$

Das aus dem freien umgebogenen Ende des Kühlers entweichende schwerere gasförmige Chlormonoxyd leitet man in aufrechte enge

---

*) Man neigt jetzt immer mehr und mehr dazu, die Doppelverbindungen als einheitliche Verbindungen anzusehen; es soll hier diesem Bestreben soweit Rechnung getragen werden, als dies sich mit den bekannten Valenzen der Elemente verträgt.

Glascylinder, wo es die leichtere Luft verdrängt. Alle Teile der Leitung und Behälter müssen von Glas sein; Kautschuk und Kork dürfen, wegen der Explosivität des Gases in Berührung mit organischen Substanzen, nicht verwendet werden.

Eigenschaften.

Chlormonoxyd (Cl_2O) ist gasförmig, bräunlich und nach dem Avogadro'schen Gesetze (I. T. S. 15—16) rund 43,5 mal schwerer als Wasserstoff. In einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium (Cl_2Ca) verdichtet es sich bei — 40° zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die bei 5° siedet.

Chlormonoxyd löst sich in Wasser (H_2O) zu unterchloriger Säure ($ClOH$):



$$Cl_2O + H_2O = 2ClOH,$$

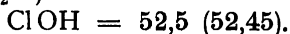
weshalb es als Anhydrid (II. T. S. 9) dieser Säure anzusehen ist. Im direkten Sonnenlichte, in Berührung mit einer Flamme oder mit leicht brennbaren Körpern, wie Schwefel Phosphor und organische Substanzen, zerfällt es explosiv in Chlor (Cl_2) und Sauerstoff (O_2), man darf daher keine grösseren Mengen von dem Gase ansammeln und muss auch mit kleineren Quantitäten vorsichtig umgehen. Man kann diese Erscheinungen mit den bei der Darstellung gefüllten Cylindern demonstrieren, indem man in den einen Schwefelblumen streut, in den andern ein erbsengrosses Stück Phosphor mittelst eines Löffelchens hineinwirft und dem dritten einen brennenden Spahn nähert.

Da Chlormonoxyd leicht in Chlor und Sauerstoff zerfällt und mit Wasserdampf unterchlorige Säure bildet, die wie Chlor ein Bleichmittel ist, so erscheint die stark oxydierende und bleichende Wirkung desselben begreiflich.

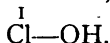
Das Chlormonoxyd kommt nirgends vor und findet keine praktische Verwendung.

B. Unterchlorige Säure,

so genannt, weil sie mit Bezug auf den Sauerstoffgehalt unter der chlorigen Säure (ClO_2H) steht:



$$ClOH = 52,5\ (52,45).$$

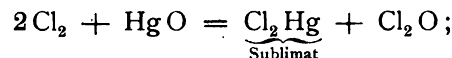


$$\overset{I}{Cl}—OH.$$

* *Darstellung.*

Man präpariert gelbes Quecksilberoxyd (HgO), wie zur Darstellung von Unterchlorigsäureanhydrid, indem man es in einem Tigel während einiger Stunden auf ca. 400° erhitzt. Nachdem die

Masse erkaltet ist, trägt man dieselbe in Chlorwasser (I. T. S. 28) in einer geräumigen Flasche ein, stellt letztere im Dunkeln auf und schüttelt deren Inhalt von Zeit zu Zeit um, alsdann erhält man eine wässrige Lösung von unterchloriger Säure. Auch hier giebt den Anstoss zur Reaktion die Affinität des Chlors (Cl_2) zum Quecksilber (Hg); es entsteht zuerst Unterchlorigsäureanhydrid (Cl_2O), welches sich mit dem Wasser (H_2O) zu unterchloriger Säure vereinigt:

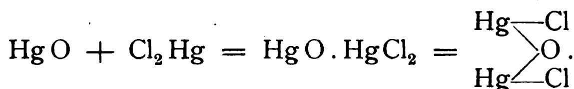


$$2\,Cl_2 + HgO = \underbrace{Cl_2Hg}_{\text{Sublimat}} + Cl_2O;$$



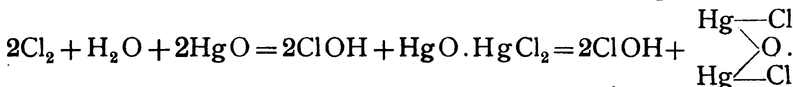
$$Cl_2O + H_2O = 2\,ClOH.$$

Das Sublimat vereinigt sich mit dem überschüssigen Quecksilberoxyd zu einer Doppelverbindung, zu Quecksilberoxychlorid ($HgO\,.\,HgCl_2$):



$$HgO + Cl_2Hg = HgO\,.\,HgCl_2 = \begin{matrix} Hg\text{—}Cl \\ \rangle O \\ Hg\text{—}Cl \end{matrix}.$$

Man kann alle drei Reaktionen durch eine Gleichung ausdrücken:



$$2Cl_2 + H_2O + 2HgO = 2ClOH + HgO\,.\,HgCl_2 = 2ClOH + \begin{matrix} Hg\text{—}Cl \\ \rangle O \\ Hg\text{—}Cl \end{matrix}.$$

Man trennt die Flüssigkeit vom unlöslichen Quecksilberoxychlorid durch Decantieren (Abgiessen) oder durch Filtrieren mittelst eines Filters von Asbest oder Glaswolle, da Filtrierpapier durch dieselbe zerstört wird; das Filtrat enthält unterchlorige Säure in wässriger Lösung, die man durch Destillation konzentrieren kann.

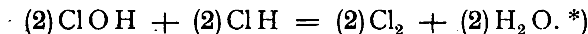
Eigenschaften.

Unterchlorige Säure (ClOH) ist nur in wässriger Lösung bekannt, die eine gelbe, nach Chlor riechende Flüssigkeit bildet, welche stark oxydierend und bleichend wirkt. Beim Erhitzen und im Lichte zersetzt sie sich in Salzsäure (ClH) und Sauerstoff (O_2):



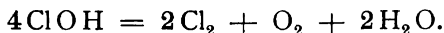
$$2\,ClOH = 2\,ClH + O_2.$$

Die so entstandene Salzsäure wirkt auf die überschüssige unterchlorige Säure ein, wobei Chlor (Cl_2) und Wasser (H_2O) entsteht:



$$(2)\,ClOH + (2)\,ClH = (2)\,Cl_2 + (2)\,H_2O.\ ^{*)}$$

Man kann beide Reaktionen in einer einzigen Gleichung ausdrücken:



$$4\,ClOH = 2\,Cl_2 + O_2 + 2\,H_2O.$$

*) Die eingeklammerten Faktoren sind für die Uebereinstimmung der beiden Phasen unter einander nötig.

Aus der Reaktionsgleichung erklärt sich die oxydierende und bleichende Wirkung der unterchlorigen Säure.

Unterchlorige Säure kommt nirgends in der Natur vor und findet keine Verwendung in der Praxis, hingegen bildet dieselbe ein wichtiges vielseitiges Reagens in der organischen Chemie.

Bleichsalze *)

heissen die Salze der unterchlorigen Säure ($ClOH$). Wie die Säure selbst, so wirken auch ihre Salze oxydierend und bleichend, daher der Name Bleichsalze. Dieselben heissen auch Hypochlorite, weil sie mit Bezug auf den Sauerstoffgehalt unter (= ὑπό) den Chloriten, den Salzen der chlorigen Säure (ClO_2H), stehen.

Darstellung der Bleichsalze.

a) Das chemische Verfahren.

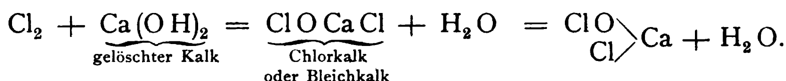
Man leitet Chlor (Cl_2) (I. T. S. 25—26) in die wässrigen Lösungen der Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle (I. T. S. 18) ein, z. B.:



$$Cl_2 + \underbrace{2NaOH}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{ClONa + ClNa + H_2O.}_{\text{Eau de Labarraque}}$$



$$Cl_2 + \underbrace{2KOH}_{\text{Kalilauge}} = \underbrace{ClOK + ClK + H_2O.}_{\text{Eau de Javelle}}$$



$$Cl_2 + \underbrace{Ca(OH)_2}_{\text{gelöschter Kalk}} = \underbrace{ClOCaCl}_{\text{Chlorkalk oder Bleichkalk}} + H_2O = \begin{matrix} ClO \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!Ca + H_2O.$$

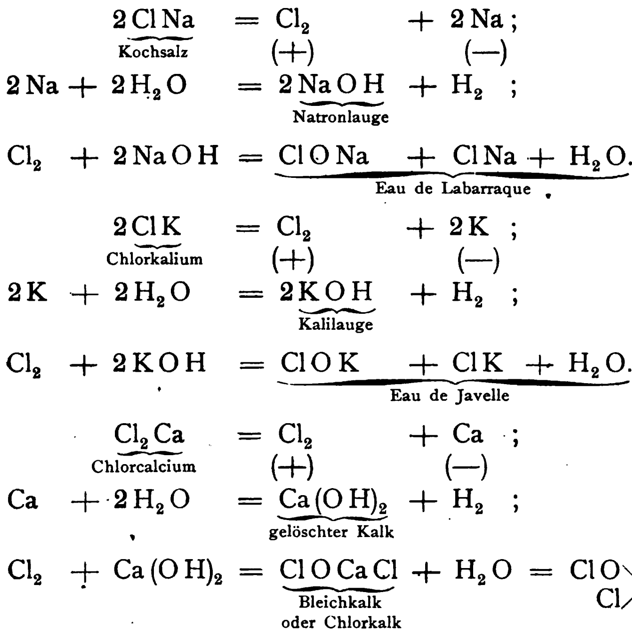
b) Das elektrochemische Verfahren.

Seitdem die elektrischen Kraftanlagen Verbreitung gefunden und immer mehr an Ausdehnung gewinnen, besteht das Bestreben, chemische Prozesse und Anwendungen nach dem elektrolytischen Verfahren auszuführen, weil dieses Verfahren einfacher, bequemer und auch billiger ist, wenn es rationell und ökonomisch betrieben wird.

So werden auch die Bleichsalze nach dem elektrolytischen Verfahren dargestellt. Man leitet den galvanischen Strom durch wässrige Lösungen der Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle

*) Es muss hier wiederholt werden, was schon im ersten Teile (S. 34) bemerkt wurde, dass die Salze erst im dritten, letzten Teile einzeln besprochen würden.

(I. T. S. 18). Durch den galvanischen Strom werden diese Verbindungen zersetzt, das Chlor (Cl_2) an der Anode und die Metalle an der Kathode ausgeschieden. Da diese Metalle Wasser (H_2O) unter Bildung von basischen Hydroxyden und Ausscheidung von Wasserstoff (H_2) zersetzen (I. T. S. 18), so entsteht durch diesen sekundären Prozess an der Kathode eine Basis, und Wasserstoff wird frei. Leitet man die Kathodenflüssigkeit an der Anode vorbei, wo das Chlor sich ausscheidet, so entsteht ein Bleichsalz (II. T. S. 19); z. B.:



$$\underbrace{2\,ClNa}_{\text{Kochsalz}} = \underset{(+)}{Cl_2} + \underset{(-)}{2\,Na};$$

$$2\,Na + 2\,H_2O = \underbrace{2\,NaOH}_{\text{Natronlauge}} + H_2;$$

$$Cl_2 + 2\,NaOH = \underbrace{ClONa + ClNa + H_2O.}_{\text{Eau de Labarraque}}$$

$$\underbrace{2\,ClK}_{\text{Chlorkalium}} = \underset{(+)}{Cl_2} + \underset{(-)}{2\,K};$$

$$2\,K + 2\,H_2O = \underbrace{2\,KOH}_{\text{Kalilauge}} + H_2;$$

$$Cl_2 + 2\,KOH = \underbrace{ClOK + ClK + H_2O.}_{\text{Eau de Javelle}}$$

$$\underbrace{Cl_2Ca}_{\text{Chlorcalcium}} = \underset{(+)}{Cl_2} + \underset{(-)}{Ca};$$

$$Ca + 2\,H_2O = \underbrace{Ca(OH)_2}_{\text{gelöschter Kalk}} + H_2;$$

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 = \underbrace{ClOCaCl}_{\substack{\text{Bleichkalk}\\ \text{oder Chlorkalk}}} + H_2O = \begin{matrix}ClO\\Cl\end{matrix}\!\!>\!Ca + H_2O.$$

Für die Praxis eignet sich vorzüglich das Kochsalz, weil es billiger als Chlorkalium und Chlorcalcium ist. Bei Anwendung von Chlorcalcium setzt sich überdies gelöschter Kalk an den Elektroden ab und vermehrt den innern Widerstand des Apparates, was einen Verlust an Strom zur Folge hat.

Man hat verschiedene Apparate für den praktischen Gebrauch vorgeschlagen und in Anwendung gebracht; die rationellsten scheinen diejenigen von *Kellner* (Fig. 19) zu sein.

Im Elektrolyseur (L) sind die endständigen Elektroden + E und — E allein mit den Stromkontakten K_1 und K_2 verbunden; die Zwischenelektroden $Z_1, Z_2, Z_3 \ldots . Z_{n-1}$ sind isoliert und wechsel-

ständig angebracht. Bei Stromschluss werden die Zwischenelektroden durch Influenz doppelpolig, auf den der positiven Elektrode + E zugewandten Seiten zu Kathoden und auf den der negativen Elektrode — E zugewandten Seiten zu Anoden; auf diese Weise fungiert der Apparat wie *n* Elemente in Serienschaltung.

Durch das Rohr R_1 tritt die Kochsalzlösung aus dem Bleichtroge in den Elektrolyseur ein und durch das Rohr R_2 aus dem

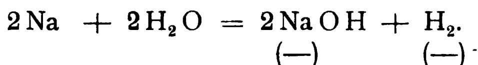
Fig. 19. **Elektrolytische Darstellung von Hypochlorit.**

Elektrolyseur in den Bleichtrog zurück, in dem sich das Bleichgut befindet.

Im Elektrolyseur wird das Kochsalz (Cl Na) durch den galvanischen Strom in Chlor (Cl_2) und Natrium (Na) zerlegt:

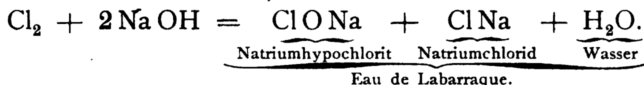
$$2\,ClNa = \underset{(+)}{Cl_2} + \underset{(-)}{2\,Na.}$$

Das Natrium zersetzt das Lösungsmittel Wasser (H_2O) unter Bildung von Natronlauge (Na O H) und Ausscheidung von Wasserstoff (H_2):



$$2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2.$$
$$(-) \qquad (-)$$

Es entsteht demnach bei jeder doppelpoligen Zwischenelektrode auf der Anodenseite Chlor und auf der Kathodenseite Natronlauge; da die Zwischenelektroden nahe bei einander sind und die Flüssigkeit sich in steter Bewegung befindet, so kommen Chlor und Natronlauge gleich bei ihrer Entstehung in vielfache Berührung und reagieren mit einander nach folgender Reaktionsgleichung:



$$Cl_2 + 2\,NaOH = \underbrace{\underbrace{ClONa}_{\text{Natriumhypochlorit}} + \underbrace{ClNa}_{\text{Natriumchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}}_{\text{Eau de Labarraque}}.$$

Bei Anwendung von Chlorkalium (ClK) oder Chlorcalcium (Cl_2Ca) würde der Prozess analog (II. T. S. 20) verlaufen.

Nach dem elektrolytischen Verfahren erhält man Bleichflüssigkeiten, Lösungen von Bleichsalzen und Chloriden in Wasser, welche sich für den Gebrauch an Ort und Stelle vorzüglich eignen, zumal da sie stärker wirken, als die auf rein chemischem Wege (II. T. S. 19) gewonnenen Bleichflüssigkeiten. Für die Aufbewahrung und Versendung wird nach wie vor Chlorkalk (Cl O Ca Cl) auf rein chemischem Wege gewonnen, indem man pulverförmigen gelöschten Kalk $Ca(OH)_2$ in dünnen Schichten ausbreitet und über denselben Chlor (Cl_2) leitet (II. T. S. 19); man erhält auf diese Weise den Chlorkalk als ein weisses, lockeres Pulver.

Die wichtigsten Hypochlorite

sind unterchlorigsaures Natrium, Natriumhypochlorit (Cl O Na), unterchlorigsaures Kalium, Kaliumhypochlorit (Cl O K) und Chlorkalk oder Bleichkalk (Cl O Ca Cl).

Doppelsalze

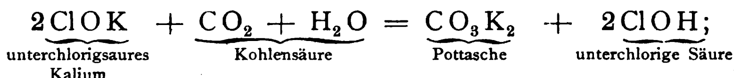
entstehen, 1. wenn zwei verschiedene Metalle zugleich den Wasserstoff in ein und derselben Säure ersetzen; 2. wenn ein und dasselbe Metall den Wasserstoff in zwei verschiedenen Säuren zugleich ersetzt.

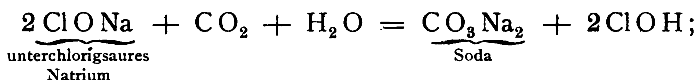
Zu den Doppelsalzen der letztern Art gehört der Chlorkalk oder Bleichkalk $\begin{matrix} ClO \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!Ca$, der nach *Lunge* zweifelsohne das Calciumsalz der Salzsäure (Cl H) und der unterchlorigen Säure (Cl O H) zugleich ist; das Calcium besitzt zwei Valenzen, im Chlorkalk oder

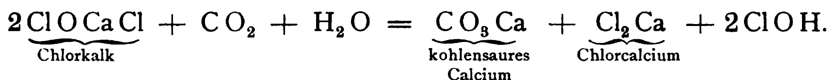
Bleichkalk vertritt es mit einer Valenz ein Atom Wasserstoff in der Salzsäure, mit der andern Valenz ein Atom Wasserstoff in der unterchlorigen Säure.

Verwendung

finden die Hypochlorite zum Bleichen. Da die unterchlorige Säure eine sehr schwache Säure ist, so wird dieselbe schon durch die Kohlensäure der Luft resp. deren Anhydrid (CO_2) aus ihren Salzen verdrängt; z. B.:



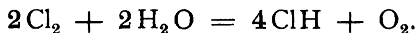




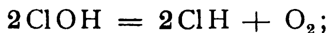
Zum Chlorkalk setzt man überdies nach *Lunge* mit grossem Vorteil etwas Essigsäure ($CH_3 \cdot COOH$) hinzu. Die auf dem einen oder andern Wege ausgeschiedene unterchlorige Säure ist es, die dann bleichend wirkt.

Chlorbleiche.

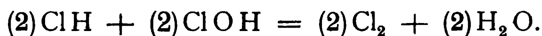
Das Chlor wirkt eigentlich nur in Gegenwart von Wasser bleichend. Man betrachtet deshalb die Chlorbleiche als einen Oxydationsprozess (I. T. S. 43): das Chlor zersetzt das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, vereinigt sich mit dem Wasserstoff zu Salzsäure (ClH) und macht den Sauerstoff frei:



Die unterchlorige Säure (ClOH) ist unbeständig und zerfällt in Salzsäure und Sauerstoff:



die so entstandene Salzsäure zersetzt die überschüssige unterchlorige Säure in Chlor und Wasser:

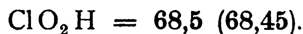


In jedem Falle hat man also Chlor und Sauerstoff, der in statu nascendi, im Entstehungszustande, bleichend wirkt.

Auch hier wird wohl die goldene Mitte das Richtige sein: das Chlor unterstützt die bleichende Wirkung des Sauerstoffes, und der Sauerstoff dämpft die zerstörende Wirkung des Chlors.

C. Chlorige Säure,

so genannt, *weil man bei einer Säure mit „ig“ ein Atom Sauerstoff weniger als bei der gewöhnlichen Säure,* hier der Chlorsäure ($Cl\,O_3\,H$), *andeutet:*



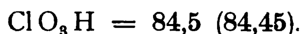
$$Cl\,O_2\,H = 68{,}5\ (68{,}45).$$



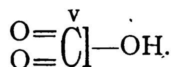
$$O{=}\overset{III}{Cl}{-}O\,H.$$

Die chlorige Säure selbst ist nicht bekannt, wohl aber sind einige Salze derselben bekannt. Wie letztere dargestellt werden, davon wird beim vorletzten Gliede dieser Reihe (II. T. S. 32—33) die Rede sein.

D. Chlorsäure.



$$Cl\,O_3\,H = 84{,}5\ (84{,}45).$$

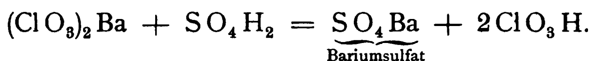


$$\begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix}\overset{V}{Cl}{-}OH.$$

* *Darstellung.*

Die Chlorsäure wird nach der allgemeinen Methode dargestellt, wie Säuren gewöhnlich dargestellt werden: man lässt eine stärkere Säure auf ein Salz einer schwächern einwirken (siehe auch I. T. S. 33). Da aber von der Chlorsäure kein Salz in der Natur vorkommt, so muss man sich solches auf künstlichem Wege verschaffen (II. T. S. 25—28), alsdann kann man die Chlorsäure selbst folgendermassen darstellen:

a) Man setzt zu einer warmen konzentrierten Lösung von chlorsaurem Barium, Bariumchlorat $(Cl\,O_3)_2\,Ba$ die von der Reaktionsgleichung verlangte Menge verdünnter Schwefelsäure ($SO_4\,H_2$):



$$(Cl\,O_3)_2\,Ba + S\,O_4\,H_2 = \underbrace{S\,O_4\,Ba}_{\text{Bariumsulfat}} + 2\,Cl\,O_3\,H.$$

b) Man versetzt eine warme gesättigte Lösung von chlorsaurem Kalium, Kaliumchlorat ($Cl\,O_3\,K$) mit Kieselfluorwasserstoffsäure ($Si\,Fl_6\,H_2$), wobei Kieselfluorkalium ($Si\,Fl_6\,K_2$) entsteht und Chlorsäure ($Cl\,O_3\,H$) frei wird:



$$2\,Cl\,O_3\,K + Si\,Fl_6\,H_2 = Si\,Fl_6\,K_2 + 2\,Cl\,O_3\,H.$$

Zur Entfernung der überschüssigen Kieselfluorwasserstoffsäure wird das Produkt unter 40° eingedampft; die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln ergeben sich aus der Zersetzlichkeit und den Zersetzungsprodukten der Chlorsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Man trennt die Chlorsäure vom unlöslichen Bariumsulfat resp. Kieselfluorkalium, indem man das Produkt durch ein Filter von Glaswolle gehen lässt. Das Filtrat, eine Lösung von Chlorsäure in Wasser, kann im Vakuum, unter dem Recipienten einer Luftpumpe, bei gewöhnlicher Temperatur durch Abdunsten bis auf einen Gehalt von ca. 40% Chlorsäure konzentriert werden. Bei stärkerem Verdunsten tritt wie beim Abdampfen Zersetzung ein; die konzentrierte Lösung entspricht dann der empirischen Formel $ClO_3H + 7H_2O$.

Eigenschaften.

Chlorsäure (ClO_3H) ist nur in wässriger Lösung bekannt. Die konzentrierte Lösung ist eine farblose ölige Flüssigkeit und hat das spez. Gew. 1,28; sie enthält ca. 40% Chlorsäure.

Die Chlorsäure zerfällt beim Erhitzen über 40° und in Berührung mit leicht brennbaren Körpern in Ueberchlorsäure (ClO_4H), Chlor (Cl_2), Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O):



$$3ClO_3H = ClO_4H + Cl_2 + 2O_2 + H_2O.$$

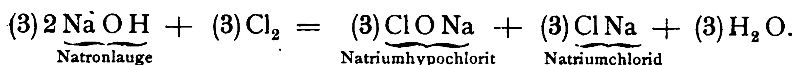
Diese Zersetzung erleidet die Chlorsäure schon beim Stehen in wässriger Lösung, daher dieselbe oxydierend und bleichend wirkt. Schwefel, Phosphor, gefaltetes Fliesspapier und andere leicht brennbare Körper entzünden sich in Berührung mit konzentrierter Chlorsäure; blaues Lackmuspapier wird von ihr zuerst gerötet (I. T. S. 16), dann aber gebleicht. Die Salze der Chlorsäure (ClO_3H) heissen *Chlorate*.

Darstellung der Chlorate.

a) Das chemische Verfahren.

Man leitet Chlor (Cl_2) in die wässrigen Lösungen der Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle (I. T. S. 18) ein. Dabei entstehen zunächst Lösungen von Hypochloriten (II. T. S. 19). Arbeitet man mit heissen Lösungen, so findet eine Umwandlung der Hypochlorite in Chlorate statt; z. B.:

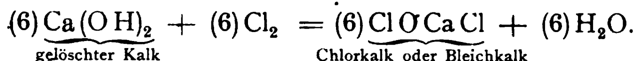
I. Phase:



$$(3)\,2\,\underbrace{NaOH}_{\text{Natronlauge}} + (3)\,Cl_2 = (3)\,\underbrace{ClONa}_{\text{Natriumhypochlorit}} + (3)\,\underbrace{ClNa}_{\text{Natriumchlorid}} + (3)\,H_2O.$$



$$(3)\,2\,\underbrace{KOH}_{\text{Kalilauge}} + (3)\,Cl_2 = (3)\,\underbrace{ClOK}_{\text{Kaliumhypochlorit}} + (3)\,\underbrace{ClK}_{\text{Kaliumchlorid}} + (3)\,H_2O.$$



$$(6)\,\underbrace{Ca(OH)_2}_{\text{gelöschter Kalk}} + (6)\,Cl_2 = (6)\,\underbrace{ClOCaCl}_{\text{Chlorkalk oder Bleichkalk}} + (6)\,H_2O.$$

II. Phase:



$$3\,ClONa = \underbrace{ClO_3Na}_{\text{Natriumchlorat}} + 2\,ClNa.$$

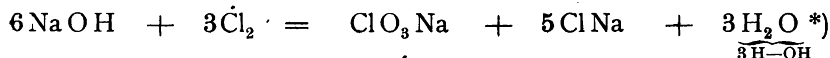


$$3\,ClOK = \underbrace{ClO_3K}_{\text{Kaliumchlorat}} + 2\,ClK.$$

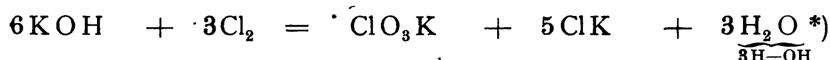


$$6\,ClOCaCl = \underbrace{(ClO_3)_2Ca}_{\text{Calciumchlorat}} + 5\,\underbrace{Cl_2Ca}_{\text{Calciumchlorid}}.$$

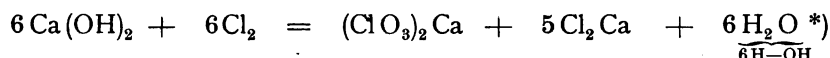
Unterhalb 70° ist das Hypochlorit überwiegend; oberhalb 70° ist das Chlorat überwiegend. Mit zunehmender Temperatur schreitet die Umwandlung der Hypochlorite in Chlorate fort und ist bei 80 bis 100° eine fast vollständige, die aber auch bei Temperaturen unter 70° erreicht wird, wenn man das Chlor im Ueberschusse einleitet. Dieser Weg ist sogar, namentlich bei neuen Einrichtungen, der vorteilhaftere. Will man statt der beiden Phasen nur den Anfangs- und Endzustand des Prozesses ausdrücken, so erhält man folgende Reaktionsgleichungen:



$$6\,NaOH + 3\,Cl_2 = ClO_3Na + 5\,ClNa + \underbrace{3\,H_2O}_{3\,H-OH}\ ^{*)}$$



$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = ClO_3K + 5\,ClK + \underbrace{3\,H_2O}_{3\,H-OH}\ ^{*)}$$



$$6\,Ca(OH)_2 + 6\,Cl_2 = (ClO_3)_2Ca + 5\,Cl_2Ca + \underbrace{6\,H_2O}_{6\,H-OH}\ ^{*)}$$

Ob bei der Einwirkung von Chlor auf die wässrigen Lösungen der Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle ein Hypochlorit oder ein Chlorat entsteht, ist von drei Faktoren abhängig: in erster Reihe von der Chlormenge, in zweiter Reihe von der Temperatur und erst in dritter Reihe von der Konzentration.

---

*) Diese Gleichungen lassen sich nur mit Hilfe der Strukturformel des Wassers rationell korrigieren.

Für die Chloratbildung sind folgende Bedingungen günstig:

1. *Einleitung von Chlor im Ueberschusse.*
2. *Höhere Temperaturen.*
3. *Konzentrierte Lösungen.*

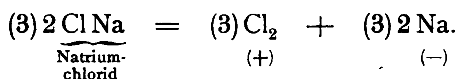
Für die Entstehung von Hypochloriten sind gerade die entgegengesetzten Bedingungen günstig.

Um also Chlorate darzustellen, arbeitet man entweder mit konzentrierten Lösungen bei höheren Temperaturen oder bei niedrigeren Temperaturen mit einem Ueberschusse an Chlor; um Hypochlorite darzustellen, arbeitet man mit verdünnten Lösungen bei niedrigeren Temperaturen und vermeidet einen Ueberschuss an Chlor. In jedem Falle aber entsteht zuerst ein Hypochlorit, welches unter den für das Chlorat günstigen Bedingungen in letzteres übergeht.

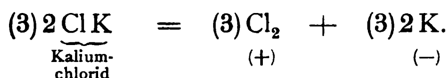
b) Das elektrochemische Verfahren.

Man leitet den galvanischen Strom durch wässrige Lösungen der Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle (I. T. S. 18). Durch den galvanischen Strom werden diese Verbindungen zersetzt, das Chlor (Cl_2) an der Anode und das Metall an der Kathode ausgeschieden. Da diese Metalle Wasser (H_2O) unter Bildung von basischen Hydroxyden und Ausscheidung von Wasserstoff (H_2) zersetzen (I. T. S. 18), so entsteht durch diesen sekundären Prozess an der Kathode eine Basis und Wasserstoff wird frei. Leitet man die Kathodenflüssigkeit an der Anode vorbei, wo das Chlor sich ausscheidet, so entstehen zunächst Lösungen von Hypochloriten (II. T. S. 19—20). Arbeitet man mit heissen, konzentrierten Lösungen, bei niedriger Stromdichte, so findet eine Umwandlung der Hypochlorite in Chlorate statt; z. B.:

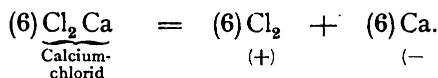
I. Phase:



$$(3)\,2\,\underbrace{ClNa}_{\text{Natriumchlorid}} = (3)\,\underset{(+)}{Cl_2} + (3)\,2\,\underset{(-)}{Na}.$$

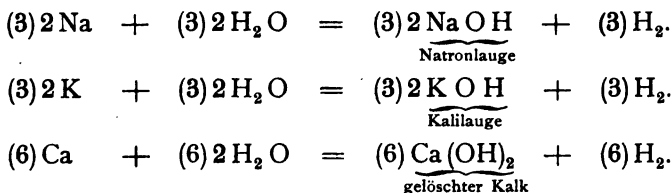


$$(3)\,2\,\underbrace{ClK}_{\text{Kaliumchlorid}} = (3)\,\underset{(+)}{Cl_2} + (3)\,2\,\underset{(-)}{K}.$$



$$(6)\,\underbrace{Cl_2Ca}_{\text{Calciumchlorid}} = (6)\,\underset{(+)}{Cl_2} + (6)\,\underset{(-}{Ca}.$$

II. Phase:

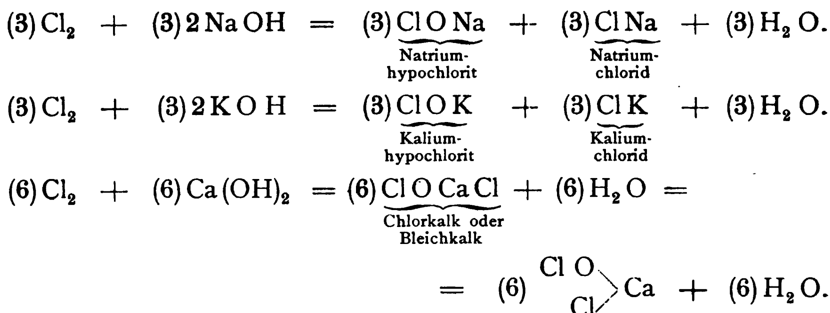


$$(3)\,2\,Na + (3)\,2\,H_2O = (3)\,\underbrace{2\,NaOH}_{\text{Natronlauge}} + (3)\,H_2.$$

$$(3)\,2\,K + (3)\,2\,H_2O = (3)\,\underbrace{2\,KOH}_{\text{Kalilauge}} + (3)\,H_2.$$

$$(6)\,Ca + (6)\,2\,H_2O = (6)\,\underbrace{Ca(OH)_2}_{\text{gelöschter Kalk}} + (6)\,H_2.$$

III. Phase:



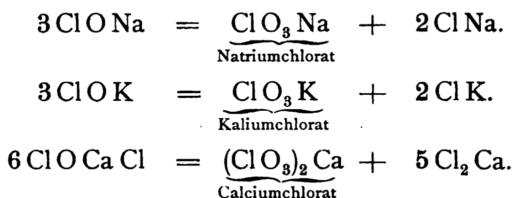
$$(3)\,Cl_2 + (3)\,2\,NaOH = (3)\,\underbrace{ClONa}_{\text{Natrium-hypochlorit}} + (3)\,\underbrace{ClNa}_{\text{Natrium-chlorid}} + (3)\,H_2O.$$

$$(3)\,Cl_2 + (3)\,2\,KOH = (3)\,\underbrace{ClOK}_{\text{Kalium-hypochlorit}} + (3)\,\underbrace{ClK}_{\text{Kalium-chlorid}} + (3)\,H_2O.$$

$$(6)\,Cl_2 + (6)\,Ca(OH)_2 = (6)\,\underbrace{ClOCaCl}_{\text{Chlorkalk oder Bleichkalk}} + (6)\,H_2O =$$

$$= (6)\,\begin{matrix} ClO \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!Ca + (6)\,H_2O.$$

IV. Phase:



$$3\,ClONa = \underbrace{ClO_3Na}_{\text{Natriumchlorat}} + 2\,ClNa.$$

$$3\,ClOK = \underbrace{ClO_3K}_{\text{Kaliumchlorat}} + 2\,ClK.$$

$$6\,ClOCaCl = \underbrace{(ClO_3)_2Ca}_{\text{Calciumchlorat}} + 5\,Cl_2Ca.$$

In der Praxis handelt es sich in erster Reihe um die elektrolytische Darstellung von Kaliumchlorat (ClO_3K), welches das allerwichtigste Salz der Chlorsäure (ClO_3H) ist. Man hat für den Zweck verschiedene Apparate vorgeschlagen und in Anwendung gebracht; am meisten zweckentsprechend scheinen die Apparate von *Hurter* (Fig. 20) zu sein.

K_1, K_2, K_3 ... K_n sind Bütten von Gusseisen, die innen von einer porösen Zementschicht ausgekleidet sind; sie dienen als Zersetzungszellen und als Kathoden zugleich; die Anoden A_1, A_2, A_3 ... A_n bestehen aus iridiumhaltigen Platinblechen. Die Bütten sind einerseits durch die Streifen S_1, S_2, S_3 ... S_n isoliert und anderseits durch die Röhren R_1, R_2 ... R_n von nicht leitenden Materialien mit einander verbunden. Durch das Trichterrohr *T*

werden die Bütten mit einer wässrigen Lösung von Chlorkalium beschickt; die Flüssigkeit fällt durch die Röhren R_1, R_2 ... R_n langsam von Bütte zu Bütte, um zuletzt aus dem Rohre *Z* abzufliessen. O_1, O_2, O_3 ... O_n sind Gasleitungsröhren. Die Bütten sind in Serien, auf Spannung geschaltet.

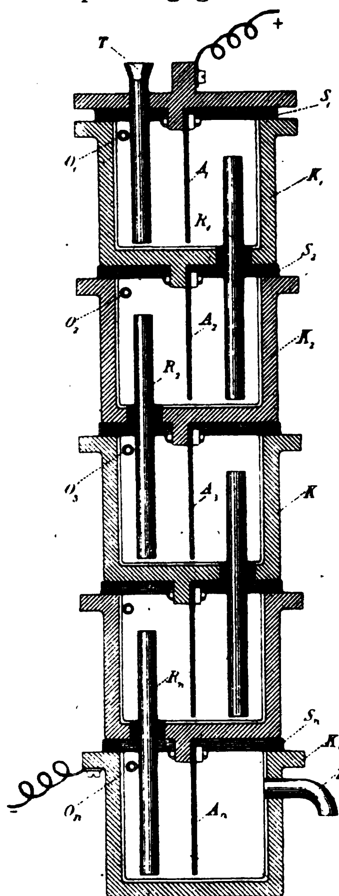


Fig. 20.
Elektrolytische Darstellung von Chlorat.

Durch den galvanischen Strom wird das Chlorkalium in Chlor und Kalium zerlegt. Das Kalium zersetzt das Lösungsmittel Wasser unter Bildung von Kalilauge und Ausscheidung von Wasserstoff. Bei der beständigen Zirkulation der Flüssigkeit kommen Chlor und Kalilauge gleich bei ihrer Entstehung in vielfache Berührung und reagieren mit einander. Dabei entsteht zunächst Kaliumhypochlorit, welches unter den für die Chloratbildung günstigen Bedingungen in Kaliumchlorat übergeht (II. T. S. 27 bis 28).

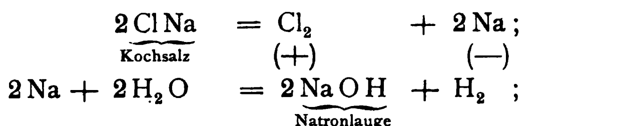
Man erhält auf diese Weise eine Lösung von Kaliumchlorat und Kaliumchlorid; da das Chlorat weniger löslich ist, als das Chlorid, so werden dieselben leicht durch Auskrystallisieren (I. T. S. 69) von einander getrennt.

Aehnlich verläuft der Prozess (II. T. S. 27—28), wenn man statt des Chlorkaliums die Chloride der anderen Alkalimetalle und Erdalkalimetalle nimmt, die Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von basischen Hydroxyden und Freiwerden von Wasserstoff zersetzen (I. T. S. 18).

Wie man sieht, werden die Chlorate auch elektrolytisch wie die Hypochlorite (II. T. S. 19—20) dargestellt: durch Elektrolyse wässriger Lösungen der Chloride der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle.

Ob bei der Elektrolyse der Alkalichloride und Erdalkalichloride ein Hypochlorit oder ein Chlorat entsteht, ist von drei Faktoren abhängig: von der Alkalität, Temperatur und Stromdichte.

(I. T. S. 18). Durch den galvanischen Strom werden diese Verbindungen zersetzt, das Chlor (Cl_2) an der Anode und die Metalle an der Kathode ausgeschieden. Da diese Metalle Wasser (H_2O) unter Bildung von basischen Hydroxyden und Ausscheidung von Wasserstoff (H_2) zersetzen (I. T. S. 18), so entsteht durch diesen sekundären Prozess an der Kathode eine Basis, und Wasserstoff wird frei. Leitet man die Kathodenflüssigkeit an der Anode vorbei, wo das Chlor sich ausscheidet, so entsteht ein Bleichsalz (II. T. S. 19); z. B.:

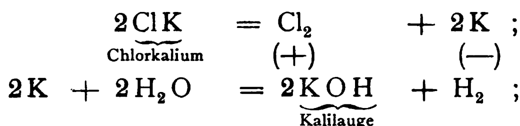


$$\underbrace{2\,ClNa}_{\text{Kochsalz}} = \underset{(+)}{Cl_2} + \underset{(-)}{2\,Na};$$

$$2\,Na + 2\,H_2O = \underbrace{2\,NaOH}_{\text{Natronlauge}} + H_2;$$



$$Cl_2 + 2\,NaOH = \underbrace{ClONa + ClNa + H_2O}_{\text{Eau de Labarraque}}.$$

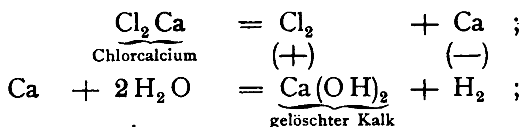


$$\underbrace{2\,ClK}_{\text{Chlorkalium}} = \underset{(+)}{Cl_2} + \underset{(-)}{2\,K};$$

$$2\,K + 2\,H_2O = \underbrace{2\,KOH}_{\text{Kalilauge}} + H_2;$$

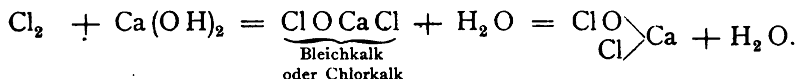


$$Cl_2 + 2\,KOH = \underbrace{ClOK + ClK + H_2O}_{\text{Eau de Javelle}}.$$



$$\underbrace{Cl_2Ca}_{\text{Chlorcalcium}} = \underset{(+)}{Cl_2} + \underset{(-)}{Ca};$$

$$Ca + 2\,H_2O = \underbrace{Ca(OH)_2}_{\text{gelöschter Kalk}} + H_2;$$



$$Cl_2 + Ca(OH)_2 = \underbrace{ClOCaCl}_{\substack{\text{Bleichkalk}\\ \text{oder Chlorkalk}}} + H_2O = \begin{matrix}ClO\\Cl\end{matrix}\!\!>Ca + H_2O.$$

Für die Praxis eignet sich vorzüglich das Kochsalz, weil es billiger als Chlorkalium und Chlorcalcium ist. Bei Anwendung von Chlorcalcium setzt sich überdies gelöschter Kalk an den Elektroden ab und vermehrt den innern Widerstand des Apparates, was einen Verlust an Strom zur Folge hat.

Man hat verschiedene Apparate für den praktischen Gebrauch vorgeschlagen und in Anwendung gebracht; die rationellsten scheinen diejenigen von *Kellner* (Fig. 19) zu sein.

Im Elektrolyseur (L) sind die endständigen Elektroden + E und — E allein mit den Stromkontakten K_1 und K_2 verbunden; die Zwischenelektroden $Z_1, Z_2, Z_3 \ldots Z_{n-1}$ sind isoliert und wechsel-

ständig angebracht. Bei Stromschluss werden die Zwischenelektroden durch Influenz doppelpolig, auf den der positiven Elektrode + E zugewandten Seiten zu Kathoden und auf den der negativen Elektrode — E zugewandten Seiten zu Anoden; auf diese Weise fungiert der Apparat wie *n* Elemente in Serienschaltung.

Durch das Rohr R_1 tritt die Kochsalzlösung aus dem Bleichtroge in den Elektrolyseur ein und durch das Rohr R_2 aus dem

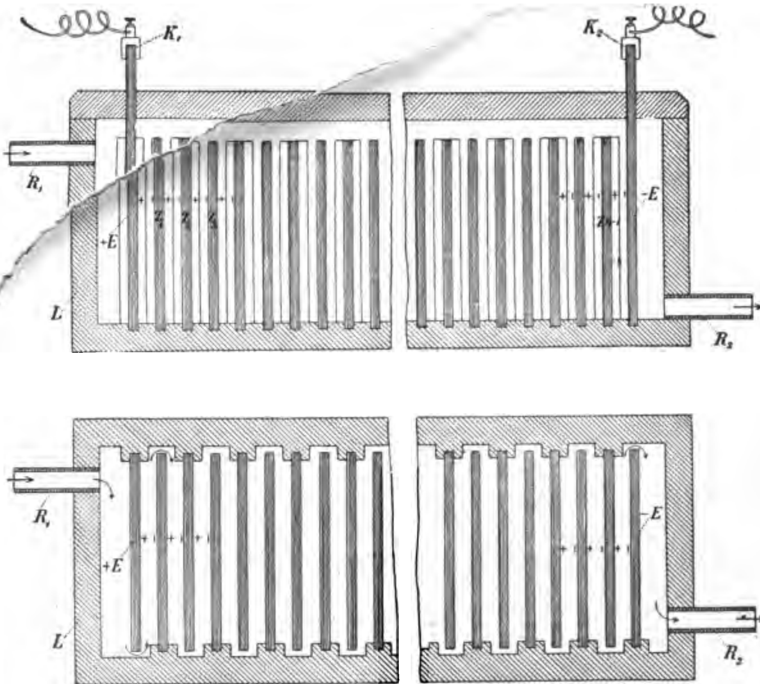
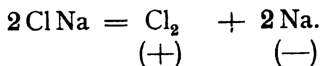


Fig. 19. Elektrolytische Darstellung von Hypochlorit.

Elektrolyseur in den Bleichtrog zurück, in dem sich das Bleichgut befindet.

Im Elektrolyseur wird das Kochsalz (Cl Na) durch den galvanischen Strom in Chlor (Cl_2) und Natrium (Na) zerlegt:



$$2\,ClNa = \underset{(+)}{Cl_2} + \underset{(-)}{2\,Na}.$$

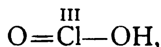
Das Natrium zersetzt das Lösungsmittel Wasser (H_2O) unter Bildung von Natronlauge (Na O H) und Ausscheidung von Wasserstoff (H_2):

Chlordioxyd ist ein Säureanhydrid, denn es bildet mit Basen Salze (II. T. S. 9—10), aber merkwürdigerweise entstehen dabei zwei verschiedene Salze, ein Salz der chlorigen Säure (ClO_2H) und ein Salz der Chlorsäure (ClO_3H) zugleich; z. B.:



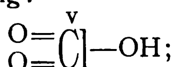
$$2\,ClO_2 + 2\,\underbrace{KOH}_{\text{Kalilauge}} = \underbrace{ClO_2K}_{\text{chlorigsaures Kalium}} + \underbrace{ClO_3K}_{\text{chlorsaures Kalium}} + H_2O.$$

Ein Säureanhydrid bildet mit Basen Salze der entsprechenden Säure; da Chlordioxyd mit Basen, wie gesagt, Salze zweier verschiedenen Säuren bildet, so ist es *ein gemischtes Anhydrid* dieser beiden Säuren, der chlorigen und Chlorsäure. Das einer Säure zu Grunde liegende Element besitzt in der Säure selbst und in ihrem Anhydride die gleiche Valenz. Das Chlor ist in der chlorigen Säure dreiwertig:



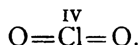
$$O{=}\overset{\text{III}}{Cl}{-}OH,$$

in der Chlorsäure fünfwertig:



$$\begin{matrix}O{=}\\O{=}\end{matrix}\overset{\text{V}}{Cl}{-}OH;$$

da das Chlordioxyd ein Anhydrid der chlorigen Säure ist, so muss das Chlor in demselben dreiwertig sein; da es ferner auch ein Anhydrid der Chlorsäure ist, so muss das Chlor in ihm auch fünfwertig sein. Das arithmetische Mittel aus beiden Valenzen, die mittlere Valenz, ist IV, die dem Chlor im Chlordioxyd zweifelsohne zukommt:



$$O{=}\overset{\text{IV}}{Cl}{=}O.$$

Diese Strukturformel ergiebt sich für das Chlordioxyd aus seinem chemischen Verhalten gegen Basen.

Das Chlordioxyd kommt nirgends vor und findet keine praktische Verwendung.

Chlorite

heissen die Salze der chlorigen Säure (ClO_2H), *weil man bei Salzen mit „it" das Gleiche andeutet, was bei Säuren mit „ig"* (II. T. S. 24), *nämlich ein Atom Sauerstoff weniger, als bei den gewöhnlichen Salzen*, hier den Chloraten, den Salzen der Chlorsäure (ClO_3H).

Darstellung.

Es entstehen Chlorite neben Chloraten, wenn man Chlordioxyd in Alkalien einleitet; z. B.:



$$2\,ClO_2 + 2\,KOH = ClO_2K + ClO_3K + H_2O.$$

Die Chlorite und Chlorate werden dann auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit von einander getrennt. Durch Umsetzung erhält man aus den Alkalichloriten andere Chlorite.

F. **Ueberchlorsäure,**

so genannt, weil sie mit Bezug auf den Sauerstoffgehalt über der Chlorsäure (ClO_3H) steht:

$$ClO_4H = 100{,}5\ (100{,}45).$$

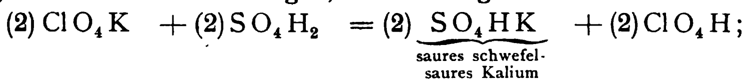


$$\begin{matrix} O= & \overset{VII}{Cl} & -OH \\ O= & & =O. \end{matrix}$$

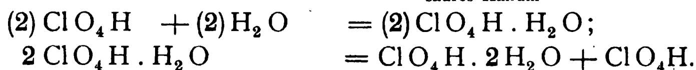
* *Darstellung.*

Im Sinne des Motto dieses Leitfadens: „Repetitio est mater doctrinarum“ (I. T.) wird bei jeder Säure aus pädagogischen Gründen wiederholt, dass die Säuren nach einer einheitlichen Methode dargestellt werden, von der man nur in seltenen Fällen (I. T. S. 36—38) abweicht: durch Einwirkung von Schwefelsäure (SO_4H_2) auf ein Salz der darzustellenden Säure (I. T. S. 33).

Um nun Ueberchlorsäure darzustellen, wird überchlorsaures Kalium (ClO_4K) mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure (SO_4H_2) übergossen und der Destillation unterworfen. Die frei werdende Ueberchlorsäure bildet mit dem Wasser der Schwefelsäure ein Monohydrat (I. T. S. 59) von der Formel $ClO_4H \,.\, H_2O$, welches sich in der Vorlage in Krystallen absetzt. Sobald die Krystallbildung aufgehört hat, ist die Reaktion beendet. Die Krystalle werden in einer kleinen Retorte erhitzt, wobei das Monohydrat bei 50^0 schmilzt und bei 110^0 in das Dihydrat $ClO_4H \,.\, 2\,H_2O$ und in freie Ueberchlorsäure (ClO_4H) zerfällt, die sich verflüchtigt und in der Vorlage kondensiert. Wenn sich im Retortenhalse Krystalle anzusetzen anfangen, so ist die ganze Reaktion zu Ende:



$$(2)\,ClO_4K + (2)\,SO_4H_2 = (2)\,SO_4HK + (2)\,ClO_4H;$$



$$(2)\,ClO_4H + (2)\,H_2O = (2)\,ClO_4H \,.\, H_2O;$$

$$2\,ClO_4H \,.\, H_2O = ClO_4H \,.\, 2\,H_2O + ClO_4H.$$

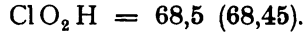
Eigenschaften.

Ueberchlorsäure (ClO_4H) ist eine farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei Zimmertemperatur das

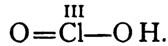
Auch hier wird wohl die goldene Mitte das Richtige sein: das Chlor unterstützt die bleichende Wirkung des Sauerstoffes, und der Sauerstoff dämpft die zerstörende Wirkung des Chlors.

C. Chlorige Säure,

so genannt, *weil man bei einer Säure mit „ig“ ein Atom Sauerstoff weniger als bei der gewöhnlichen Säure,* hier der Chlorsäure (ClO_3H), *andeutet:*



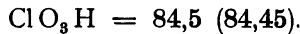
$$ClO_2H = 68,5 \ (68,45).$$



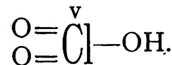
$$O=\overset{III}{Cl}-OH.$$

Die chlorige Säure selbst ist nicht bekannt, wohl aber sind einige Salze derselben bekannt. Wie letztere dargestellt werden, davon wird beim vorletzten Gliede dieser Reihe (II. T. S. 32—33) die Rede sein.

D. Chlorsäure.



$$ClO_3H = 84,5 \ (84,45).$$

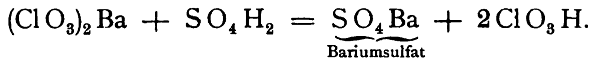


$$\begin{matrix}O= \\ O=\end{matrix}\overset{V}{Cl}-OH.$$

* *Darstellung.*

Die Chlorsäure wird nach der allgemeinen Methode dargestellt, wie Säuren gewöhnlich dargestellt werden: man lässt eine stärkere Säure auf ein Salz einer schwächern einwirken (siehe auch I. T. S. 33). Da aber von der Chlorsäure kein Salz in der Natur vorkommt, so muss man sich solches auf künstlichem Wege verschaffen (II. T. S. 25—28), alsdann kann man die Chlorsäure selbst folgendermassen darstellen:

a) Man setzt zu einer warmen konzentrierten Lösung von chlorsaurem Barium, Bariumchlorat $(ClO_3)_2Ba$ die von der Reaktionsgleichung verlangte Menge verdünnter Schwefelsäure (SO_4H_2):



$$(ClO_3)_2Ba + SO_4H_2 = \underbrace{SO_4Ba}_{\text{Bariumsulfat}} + 2ClO_3H.$$

b) Man versetzt eine warme gesättigte Lösung von chlorsaurem Kalium, Kaliumchlorat (ClO_3K) mit Kieselfluorwasserstoffsäure ($SiFl_6H_2$), wobei Kieselfluorkalium ($SiFl_6K_2$) entsteht und Chlorsäure (ClO_3H) frei wird:



$$2ClO_3K + SiFl_6H_2 = SiFl_6K_2 + 2ClO_3H.$$

Zur Entfernung der überschüssigen Kieselfluorwasserstoffsäure wird das Produkt unter 40° eingedampft; die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln ergeben sich aus der Zersetzlichkeit und den Zersetzungsprodukten der Chlorsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Man trennt die Chlorsäure vom unlöslichen Bariumsulfat resp. Kieselfluorkalium, indem man das Produkt durch ein Filter von Glaswolle gehen lässt. Das Filtrat, eine Lösung von Chlorsäure in Wasser, kann im Vakuum, unter dem Recipienten einer Luftpumpe, bei gewöhnlicher Temperatur durch Abdunsten bis auf einen Gehalt von ca. 40 % Chlorsäure konzentriert werden. Bei stärkerem Verdunsten tritt wie beim Abdampfen Zersetzung ein; die konzentrierte Lösung entspricht dann der empirischen Formel $ClO_3H + 7H_2O$.

Eigenschaften.

Chlorsäure (ClO_3H) ist nur in wässriger Lösung bekannt. Die konzentrierte Lösung ist eine farblose ölige Flüssigkeit und hat das spez. Gew. 1,28; sie enthält ca. 40 % Chlorsäure.

Die Chlorsäure zerfällt beim Erhitzen über 40° und in Berührung mit leicht brennbaren Körpern in Ueberchlorsäure (ClO_4H), Chlor (Cl_2), Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O):



$$3ClO_3H = ClO_4H + Cl_2 + 2O_2 + H_2O.$$

Diese Zersetzung erleidet die Chlorsäure schon beim Stehen in wässriger Lösung, daher dieselbe oxydierend und bleichend wirkt. Schwefel, Phosphor, gefaltetes Fliesspapier und andere leicht brennbare Körper entzünden sich in Berührung mit konzentrierter Chlorsäure; blaues Lackmuspapier wird von ihr zuerst gerötet (I. T. S. 16), dann aber gebleicht. Die Salze der Chlorsäure (ClO_3H) heissen *Chlorate.*

Darstellung der Chlorate.

a) *Das chemische Verfahren.*

Man leitet Chlor (Cl_2) in die wässrigen Lösungen der Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle (I. T. S. 18) ein. Dabei entstehen zunächst Lösungen von Hypochloriten (II. T. S. 19). Arbeitet man mit heissen Lösungen, so findet eine Umwandlung der Hypochlorite in Chlorate statt; z. B.:

Säureanhydride		Säurehydrate	
Name	Molecularformel	Name	Molecularformel
—	—	*Unterbromige Säure*	$BrOH$
—	—	*Bromsäure*	BrO_3H

A. Unterbromige Säure.

$BrOH = 97$ (96,96).



$$\overset{\mathrm{I}}{Br} - OH.$$

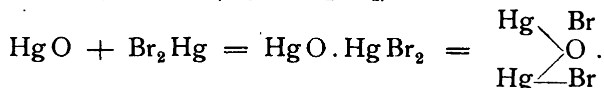
* *Darstellung.*

Die unterbromige Säure ($BrOH$) wird ähnlich wie die unterchlorige Säure $ClOH$ (II. T. S. 17) dargestellt, indem man Bromwasser mit Quecksilberoxyd (HgO) bis zum Verschwinden der Bromfarbe digiriert, die einer Strohfarbe Platz macht:



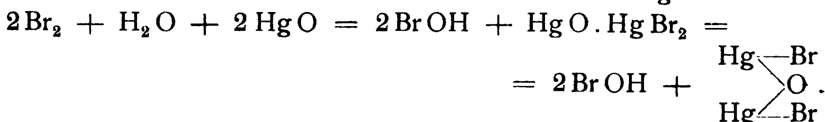
$$2\,Br_2 + H_2O + HgO = Br_2Hg + 2\,BrOH.$$

Das dabei entstandene Quecksilberbromid (Br_2Hg) vereinigt sich mit überschüssigem Quecksilberoxyd zu einer Doppelverbindung, zu Quecksilberoxybromid ($HgO\,.\,HgBr_2$):



$$HgO + Br_2Hg = HgO\,.\,HgBr_2 = \begin{matrix} Hg\diagdown\ Br \\ \rangle O\,. \\ Hg\diagup Br \end{matrix}$$

Man kann auch beide Reaktionen durch eine Gleichung ausdrücken:



$$2\,Br_2 + H_2O + 2\,HgO = 2\,BrOH + HgO\,.\,HgBr_2 =$$

$$= 2\,BrOH + \begin{matrix} Hg - Br \\ \rangle O\,. \\ Hg - Br \end{matrix}$$

Die unterbromige Säure wird von dem schwerlöslichen Quecksilberoxybromid durch Destillation im Vakuum getrennt, da sie sich beim Erhitzen über 60^0 zersetzt.

Eigenschaften.

Die unterbromige Säure ($BrOH$) ist ein vollständiges Analogon der unterchlorigen Säure ($ClOH$) und wirkt wie diese bleichend.

Hypobromite

heissen die Salze der unterbromigen Säure ($BrOH$). Dieselben werden ähnlich wie die Hypochlorite (II. T. S. 19) dargestellt. Wenn man nämlich Brom in verdünnte wässrige Alkalien in der Kälte einträgt, so entstehen neben Bromiden vorwiegend Hypobromite; z. B.:



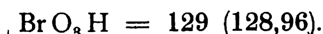
$$Br_2 + \underbrace{2KOH}_{\text{Kalilauge}} = \underbrace{BrOK}_{\text{Kaliumhypobromit}} + \underbrace{BrK}_{\text{Kaliumbromid}} + H_2O.$$

Bei gewissen höheren Temperaturen gehen die Hypobromite in Bromate und Bromide über, z. B.:



$$\underbrace{3BrONa}_{\text{Natriumhypobromit}} = \underbrace{BrO_3Na}_{\text{Natriumbromat}} + \underbrace{2BrNa}_{\text{Natriumbromid}}.$$

B. **Bromsäure.**



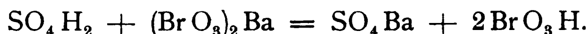
$BrO_3H = 129$ (128,96).



$$\begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix}\overset{v}{Br}—OH.$$

* *Darstellung.*

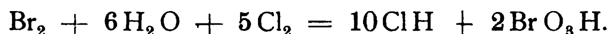
a) Die Bromsäure wird nach der allgemeinen Methode (I. T. S. 33) dargestellt: durch Einwirkung von Schwefelsäure (SO_4H_2) auf ein bromsaures Salz. Da aber Salze der Bromsäure nirgends in der Natur vorkommen, so muss man sich solches auf künstlichem Wege verschaffen, alsdann kann man die Bromsäure selbst folgendermassen darstellen: man lässt die von der Reaktionsgleichung verlangte Menge verdünnter Schwefelsäure (SO_4H_2) auf bromsaures Barium $(BrO_3)_2Ba$ einwirken, wobei schwefelsaures Barium, Bariumsulfat (SO_4Ba) entsteht und Bromsäure (BrO_3H) frei wird:



$$SO_4H_2 + (BrO_3)_2Ba = SO_4Ba + 2BrO_3H.$$

Man kann die Bromsäure leicht vom Bariumsulfat trennen, welches einer der unlöslichsten Körper ist.

b) Man kann Bromsäure auch durch Oxydation von Brom mit Chlor darstellen. Das Chlor wirkt nämlich in Gegenwart von Wasser oxydierend, indem es das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, sich mit dem Wasserstoffe zu Salzsäure (ClH) vereinigt und den Sauerstoff frei macht; der Sauerstoff in statu nascendi (I. T. S. 90) ist es, der dann oxydierend wirkt. Um nun auf diese Weise Brom zu Bromsäure zu oxydieren, löst man Brom in viel Wasser und leitet Chlor im Ueberschusse ein:



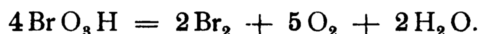
$$Br_2 + 6H_2O + 5Cl_2 = 10ClH + 2BrO_3H.$$

In jedem Falle erhält man eine Lösung von Bromsäure in Wasser, welche Lösung im Vakuum bis auf einen Gehalt von ca. 50,5 % Bromsäure konzentriert werden kann; die konzentrierte Lösung entspricht dann der empirischen Formel $BrO_3H + 7H_2O$.

Es giebt noch andere spezielle Methoden für die Darstellung von Bromsäure, die aber im engen Rahmen eines Leitfadens keinen Platz finden.

Eigenschaften.

Bromsäure (BrO_3H) ist ein Analogon der Chlorsäure (ClO_3H). Während aber letztere beim Erhitzen zunächst in Ueberchlorsäure (ClO_4H), Chlor (Cl_2), Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O) zerfällt (II. T. S. 25), so zerfällt erstere beim Erhitzen direkt in Brom (Br_2), Sauerstoff und Wasser:

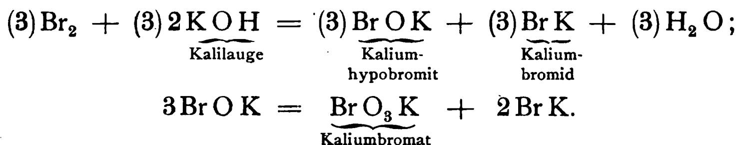


$$4BrO_3H = 2Br_2 + 5O_2 + 2H_2O.$$

Dieser Umstand spricht bis zu einem gewissen Grade gegen die Existenz einer Ueberbromsäure (BrO_4H), die beim Einleiten von Bromdampf in Ueberchlorsäure entstehen soll (?).

Bromate

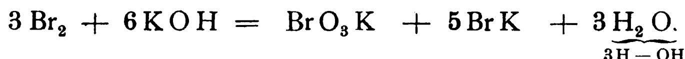
heissen die Salze der Bromsäure. Dieselben werden ähnlich dargestellt, wie die Chlorate (II. T. S. 25). Wenn man nämlich Brom in wässrige Alkalien einträgt, so entstehen zunächst Hypobromite, die bei den für die Bildung von Bromaten günstigen Temperaturen und Konzentrationen in Bromate übergehen; z. B.:



$$(3)Br_2 + (3)2\underbrace{KOH}_{\text{Kalilauge}} = (3)\underbrace{BrOK}_{\text{Kalium-hypobromit}} + (3)\underbrace{BrK}_{\text{Kalium-bromid}} + (3)H_2O;$$

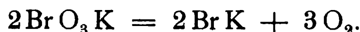
$$3BrOK = \underbrace{BrO_3K}_{\text{Kaliumbromat}} + 2BrK.$$

Man kann auch beide Reaktionen in einer Gleichung zusammenfassen:



$$3Br_2 + 6KOH = BrO_3K + 5BrK + 3\underbrace{H_2O}_{3H-OH}.$$

Während aber die Alkalichlorate bei gewissen höheren Temperaturen in Hyperchlorate, Chloride und Sauerstoff zerfallen (II. T. S. 34), so zerfallen die Bromate direkt in Bromide und Sauerstoff; z. B.:



$$2BrO_3K = 2BrK + 3O_2.$$

Auch dieser Umstand spricht wieder und zwar nur bis zu einem gewissen Grade gegen die Existenz einer Ueberbromsäure.

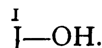
4. Sauerstoffverbindungen des Jodes.

Die Sauerstoffverbindungen des Jodes entsprechen ganz den wirklichen oder möglichen Sauerstoffverbindungen des Chlors und Broms.

Säureanhydride		Säurehydrate	
Name	**Molecularformel**	**Name**	**Molecularformel**
—	—	*Unterjodige Säure*	JOH
Jodsäureanhydrid	J_2O_5	*Jodsäure*	JO_3H
—	—	*Ueberjodsäure*	JO_4H

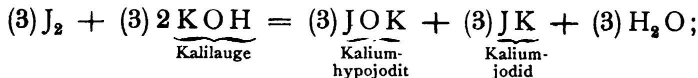
A. Unterjodige Säure.

$$JOH = 144\,(143{,}85).$$



$$\overset{I}{J}\text{—OH.}$$

Dieselbe ist frei nicht bekannt; wenn man aber Jod in wässrige Alkalien einträgt, so entstehen bleichende Flüssigkeiten, die sich ganz wie die Lösungen von Hypochloriten (II. T. S. 19) und Hypobromiten (II. T. S. 36) verhalten und zweifelsohne Lösungen von Hypojoditen enthalten, die aber schon bei gewöhnlicher Temperatur bald in Jodate und Jodide übergehen; z. B.:



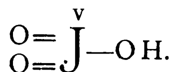
$$(3)\,J_2 + (3)\,2\underbrace{KOH}_{\text{Kalilauge}} = (3)\underbrace{JOK}_{\text{Kalium-hypojodit}} + (3)\underbrace{JK}_{\text{Kalium-jodid}} + (3)\,H_2O;$$



$$3\,JOK = \underbrace{JO_3K}_{\text{Kalium-jodat}} + 2\,JK.$$

B. Jodsäure.

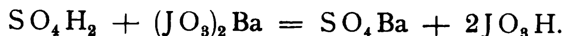
$$JO_3H = 176\,(175{,}85).$$



$$\begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix}\overset{V}{J}\text{—OH.}$$

* *Darstellung.*

a) Die Jodsäure kann nach der allgemeinen Methode (I. T. S. 33) dargestellt werden: durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (SO_4H_2) auf ein jodsaures Salz, wofür sich jodsaures Barium $(JO_3)_2Ba$ wegen der Unlöslichkeit des dabei entstehenden Bariumsulfats (SO_4Ba) am besten eignet:



$$SO_4H_2 + (JO_3)_2Ba = SO_4Ba + 2\,JO_3H.$$

b) *Salpetersäure (NO_3H) oxydiert die meisten Metalloide zu Säuren*, so auch das Jod zu Jodsäure. Um nun Jodsäure darzustellen, digeriert man feingepulvertes Jod mit starker konzentrierter Salpetersäure und kocht in einer Retorte; während der Operation wird das Destillat von Zeit zu Zeit aus der gekühlten Vorlage in die Retorte zurückgegossen, bis es farblos wird:

$$3J_2 + 10NO_3H = 6JO_3H + \underbrace{10NO}_{\text{Stickstoff-monoxyd}} + 2H_2O.$$

c) Man kann Jodsäure auch durch Oxydation von Jod mit Chlor (II. T. S. 37) darstellen, indem man Jod in viel Wasser suspendiert und Chlor im Ueberschusse einleitet:

$$J_2 + 6H_2O + 5Cl_2 = \underbrace{10ClH}_{\text{Salzsäure}} + 2JO_3H.$$

In jedem Falle erhält man eine wässrige Lösung, aus der die Jodsäure beim Verdunsten oder Abdampfen auskrystallisiert.

Eigenschaften.

Jodsäure (JO_3H) ist ein weisser krystallinischer Körper vom spez. Gew. 4,63; bei 170° zerfällt sie in ihr Anhydrid (J_2O_5) und Wasser:

$$2JO_3H = J_2O_5 + H_2O.$$

Die Jodsäure ist durch ihre empirische Formel (JO_3H) und thermochemisch (II. T. S. 13—14) als eine einbasische Säure charakterisiert; es sind aber auch saure Salze (II. T. S. 11) bekannt, die von polymeren (vielfachen) Formeln der Jodsäure, wie $J_2O_6H_2$ und $J_3O_9H_3$, derivieren.

Jodate

heissen die Salze der Jodsäure (JO_3H). Dieselben werden ähnlich dargestellt, wie die Chlorate und Bromate (II. T. S. 25 u. 38). Wenn man nämlich Jod in wässrige Alkalien einträgt, so bilden sich vorübergehend Hypojodite, die aber unbeständig sind und schon unter gewöhnlichen Umständen in Jodate übergehen; z. B.:

$$(3)J_2 + (3)2\underbrace{KOH}_{\text{Kalilauge}} = (3)\underbrace{JOK}_{\text{Kalium-hypojodit}} + (3)\underbrace{JK}_{\text{Kalium-jodid}} + (3)H_2O;$$

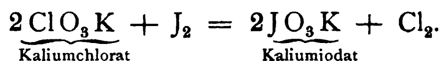
$$3JOK = JO_3K + 2JK.$$

Will man nur den Anfangs- und Endzustand des Prozesses ausdrücken, so ergiebt sich die Reaktionsgleichung:



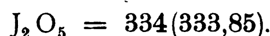
$$3J_2 + 6KOH = JO_3K + 5JK + 3\underbrace{H_2O}_{H-OH}.$$

Von theoretischem Interesse ist die Entstehung von Jodaten beim Kochen wässriger Lösungen der Natrium- und Kaliumsalze der Chlor- und Bromsäure, wobei Chlor und Brom durch Jod verdrängt werden; z. B.:

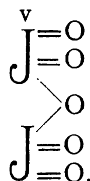


$$\underbrace{2ClO_3K}_{\text{Kaliumchlorat}} + J_2 = \underbrace{2JO_3K}_{\text{Kaliumjodat}} + Cl_2.$$

* C. Jodpentoxyd, Jodsäureanhydrid.

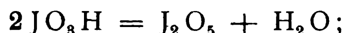


$$J_2O_5 = 334 (333,85).$$



Darstellung.

Man erhitzt wasserhaltige auskrystallisierte Jodsäure (JO_3H) auf 180°, wobei dieselbe in ihr Anhydrid (J_2O_5) und Wasser (H_2O) zerfällt:



$$2JO_3H = J_2O_5 + H_2O;$$

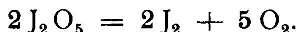
umgekehrt löst sich das Anhydrid in Wasser bei niedrigeren Temperaturen unter Rückbildung von Jodsäure auf:



$$J_2O_5 + H_2O = 2JO_3H.$$

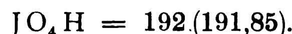
Eigenschaften.

Jodpentoxyd (J_2O_5) bildet ein weisses krystallinisches Pulver vom spez. Gew. 4,8; es schmilzt bei 300° und zerfällt zugleich in seine Bestandteile:

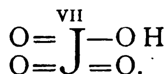


$$2J_2O_5 = 2J_2 + 5O_2.$$

D. Ueberjodsäure.

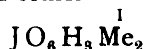


$$JO_4H = 192 (191,85).$$



* Sie ist frei nicht bekannt, hingegen ist ein Hydrat (I. T. S. 59) von der empirischen Formel JO_6H_5 bekannt, das thermochemisch

als eine zweibasische Säure charakterisiert ist (II. T. S. 13—14), die Salze von der allgemeinen Formel

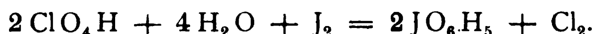


$$J\,O_6\,H_3\,\overset{I}{Me}_2$$

bildet, wo Me ein einwertiges Metall bedeuten soll.

Darstellung.

Man trägt Jod in eine wässrige Lösung von Ueberchlorsäure ($Cl\,O_4\,H$) ein, wobei das Chlor durch das Jod verdrängt wird:



$$2\,Cl\,O_4\,H + 4\,H_2\,O + J_2 = 2\,J\,O_6\,H_5 + Cl_2.$$

Man erhält so eine wässrige Lösung, aus der die Ueberjodsäure ($J\,O_6\,H_5$) beim Verdunsten auskrystallisiert.

Eigenschaften.

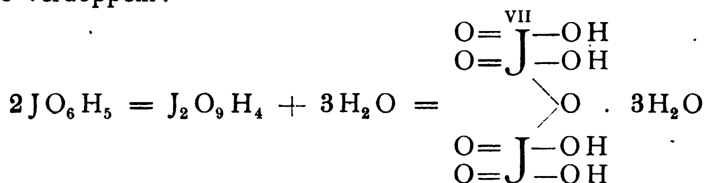
Die Ueberjodsäure bildet farblose, an der Luft zerfliessliche Krystalle, die bei 133° schmelzen und dabei in Jodsäure ($J\,O_3\,H$), Sauerstoff (O_2) und Wasser ($H_2\,O$) zerfallen:



$$2\,J\,O_6\,H_5 = 2\,J\,O_3\,H + O_2 + 4\,H_2\,O.$$

Strukturformel der Ueberjodsäure ($J\,O_6\,H_5$).

Da dieselbe thermochemisch, wie gesagt, als eine zweibasische Säure charakterisiert ist, so müssen in ihr zwei Wasserstoffatome in Form von Hydroxyl, die übrigen drei Wasserstoffatome entweder direkt an das Jod oder in Form von Hydratwasser gebunden sein. An das Jod können diese Wasserstoffatome nicht gebunden sein, weil sich dies mit der Maximalvalenz (VII) des Jodes nicht verträgt; sie müssen also in Form von Hydratwasser enthalten sein, drei Wasserstoffatome können aber kein Hydrat bilden; man muss deshalb die empirische Formel ($J\,O_6\,H_5$) vom thermochemischen Standpunkte verdoppeln:



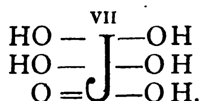
$$2\,J\,O_6\,H_5 = J_2\,O_9\,H_4 + 3\,H_2\,O = \begin{array}{l} O{=}\overset{VII}{J}{-}OH \\ O{=}J{-}OH \\ \quad\;\; {>}O \quad . \; 3H_2O \\ O{=}J{-}OH \\ O{=}J{-}OH \end{array}$$

Es scheint aber, dass in der Ueberjodsäure ($J\,O_6\,H_5$) bei der Salzbildung unter Umständen eine intramoleculare Umlagerung stattfinden kann, denn es sind auch Salze von der allgemeinen empirischen Formel



$$J\,O_6\,\overset{I}{Me}_5$$

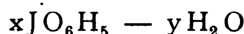
bekannt, in denen die Ueberjodsäure als eine fünfbasische Säure figuriert:



* Polyjodsäuren

von der allgemeinen Formel: $x\,JO_6H_5 - y\,H_2O$. *)

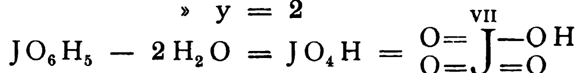
Dieselben kann man sich als Kondensationen von irgend einer Anzahl «x» Molecüle der Ueberjodsäure (JO_6H_5) unter Abspaltung irgend einer Anzahl «y» Moleküle Wasser denken, z. B.:



$$x\,JO_6H_5 - y\,H_2O$$

für x = 1

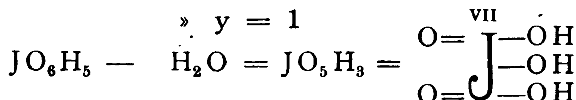
» y = 2



$$JO_6H_5 - 2\,H_2O = JO_4H =$$

für x = 1

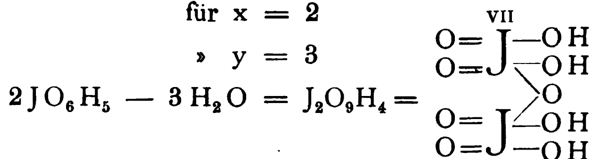
» y = 1



$$JO_6H_5 - H_2O = JO_5H_3 =$$

für x = 2

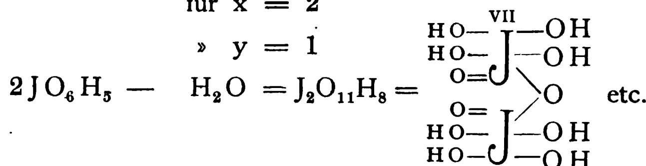
» y = 3



$$2\,JO_6H_5 - 3\,H_2O = J_2O_9H_4 =$$

für x = 2

» y = 1



$$2\,JO_6H_5 - H_2O = J_2O_{11}H_8 =$$ etc.

Die Polyjodsäuren selbst sind frei nicht bekannt, wohl aber sind ihre Salze bekannt.

---

*) Aus pädagogischen Gründen werden hier die Polyjodsäuren nicht, wie üblich, von der hypothetischen Formel $J(OH)_7$, sondern von der bekannten Ueberjodsäure JO_6H_5 abgeleitet.

Hyperjodate

heissen die Salze der Ueberjodsäure. Dieselben werden dargestellt, indem man die Jodate erhitzt oder in alkalischer Lösung mit Chlor oxydiert.

Charakterisierung der Sauerstoffverbindungen der Halogene.

Die Affinität der Halogene zu Sauerstoff nimmt mit steigendem Atomgewichte zu (I. T. S. 39); *mit dem Sauerstoffgehalte nimmt die Stabilität zu, so dass die höchsten Sauerstoffverbindungen relativ am beständigsten sind.*



II. Sauerstoffverbindungen der zweiten Gruppe der Metalloide, der Sauerstoffgruppe

(I. T. S. 41).

1. Sauerstoffverbindungen des Sauerstoffes.

Ozon


$O = 16$

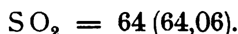

$O_3 = 48$

kann als solche angesehen werden und wurde bereits im ersten Teile dieses Werkes (S. 45) besprochen.

2. Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Säureanhydride		Säurehydrate	
Name	Molecularformel	Name	Molecularformel
Schwefelsesquioxyd	S_2O_3	*Unterschweflige Säure*	$S_2O_4H_2$
Schwefligsäureanhydrid	SO_2	*Schweflige Säure*	SO_3H_2
Schwefelsäureanhydrid	SO_3	*Schwefelsäure*	SO_4H_2
—	—	*Thioschwefelsäure*	$S_2O_3H_2$
—	—	*Pyroschwefelsäure*	$S_2O_7H_2$
Ueberschwefelsäureanhydrid	S_2O_7	*Ueberschwefelsäure*	$S_2O_8H_2$
—	—	*Dithionsäure*	$S_2O_6H_2$
—	—	*Trithionsäure*	$S_3C_6H_2$
—	—	*Tetrathionsäure*	$S_4O_6H_2$
—	—	*Pentathionsäure*	$S_5O_6H_2$

A. **Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid.**



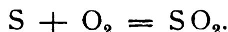
$$SO_2 = 64\,(64{,}06).$$



$$O{=}\overset{IV}{S}{=}O.$$

Darstellung.

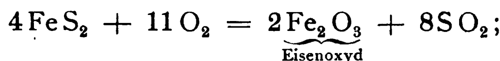
a) Man verbrennt Schwefel in besonderen Schwefelöfen, von denen bei der Schwefelsäurefabrikation die Rede sein wird:



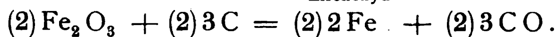
$$S + O_2 = SO_2.$$

b) Am vorteilhaftesten stellt man Schwefeldioxyd durch Rösten von schwefelhaltigen Erzen zum Zwecke der Metallgewinnung dar. Die Metalle kommen nämlich in der Natur entweder gediegen oder in Verbindung mit Sauerstoff oder aber in Verbindung mit Schwefel vor. Die Schwefelverbindungen eignen sich gewöhnlich für die Gewinnung der Metalle nicht und werden in der Regel zuerst durch Rösten in Sauerstoffverbindungen übergeführt, wobei das Metall zu Metalloxyd und der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt; aus den Oxyden macht man das Metall in den meisten Fällen durch Reduktion mit glühender Kohle frei. Benutzt man zur Darstellung von Schwefeldioxyd solche schwefelhaltige Erze, so hat man den Vorteil, dass man wichtige Nebenprodukte erhält, welche die Kosten der Rohmaterialien zum grossen Teil decken.

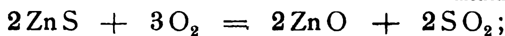
Um nun Schwefeldioxyd zu gewinnen, wird Kupferglanz (Cu_2S), Zinkblende (ZnS) oder Bleiglanz (PbS), namentlich aber Pyrit (FeS_2) in besonderen bei der Schwefelsäurefabrikation noch zu besprechenden Oefen geröstet, wobei Schwefeldioxyd (SO_2) und Metalloxyd entsteht, welch' letzteres zur Gewinnung des Metalles dem Reduktionsprozesse unterworfen wird; z. B.:



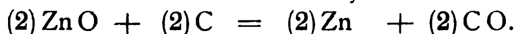
$$4FeS_2 + 11O_2 = 2\underbrace{Fe_2O_3}_{\text{Eisenoxyd}} + 8SO_2;$$



$$(2)Fe_2O_3 + (2)3C = (2)2Fe + (2)3\underbrace{CO}_{\text{Kohlenmonoxyd}}.$$



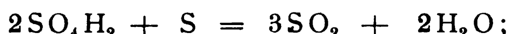
$$2ZnS + 3O_2 = 2\underbrace{ZnO}_{\text{Zinkoxyd}} + 2SO_2;$$



$$(2)ZnO + (2)C = (2)Zn + (2)CO.$$

Je nach dem Zwecke des Röstprozesses ist entweder das Schwefeldioxyd das Hauptprodukt und das Metall das Nebenprodukt — z. B. bei der Schwefelsäurefabrikation — oder das Metall das Hauptprodukt und das Schwefeldioxyd das Nebenprodukt — in der Metallurgie.

c) Im kleinen stellt man Schwefeldioxyd durch vorsichtiges Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure (SO_4H_2) mit Schwefel, Holzkohlenpulver, Kupferdrehspähne, Kupferblechschnitzel oder Quecksilber (Fig. 21) dar:



$$2SO_4H_2 + S = 3SO_2 + 2H_2O;$$



$$2SO_4H_2 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O;$$



$$SO_4H_2 + C = SO_2 + CO + H_2O;$$



$$2SO_4H_2 + Cu = \underbrace{SO_4Cu}_{\text{Kupfervitriol}} + SO_2 + 2H_2O;$$



$$2SO_4H_2 + Hg = \underbrace{SO_4Hg}_{\text{Mercurisulfat}} + SO_2 + 2H_2O.$$

Wenn man Kohle verwendet, so erhält man ein schwer zu trennendes Gemenge von Schwefeldioxyd (SO_2), Kohlendioxyd (CO_2) und Kohlenmonoxyd (CO).

Eigenschaften.

Schwefeldioxyd (SO_2) ist gasförmig, farblos, stechend riechend und nach dem Avogadro'schen Gesetze (I. T. S. 15—16) rund 32 mal schwerer als Wasserstoff. Das Gas lässt sich bei gewöhn-

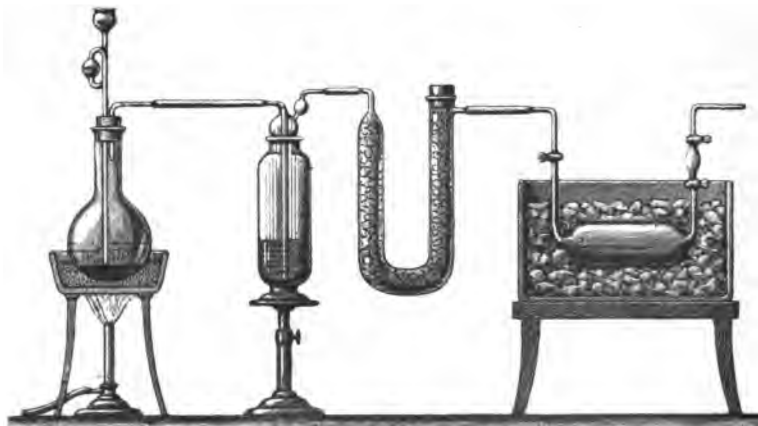
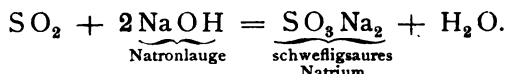


Fig. 21. Darstellung und Verflüssigung von Schwefeldioxyd.

licher Temperatur unter einem Drucke von 3 Atmosphären oder unter gewöhnlichem Druck in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz (Fig. 21) bei ca. —15° verflüssigen. Die kritische Temperatur (I. T. S. 20) des Schwefeldioxyds liegt bei 155°; der kritische Druck (I. T. S. 22) desselben beträgt 79 Atmosphären.

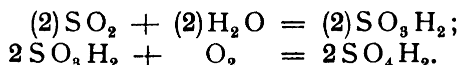
Flüssiges Schwefeldioxyd siedet bei — 8°; es verdunstet leicht und absorbiert dabei viel Wärme, so dass man durch verdunstendes Schwefeldioxyd Wasser, ja sogar Quecksilber zum Gefrieren bringen kann. Das Schwefeldioxyd ist, wie jedes leicht zu verflüssigende Gas, in Wasser leicht löslich.

Schwefeldioxyd (SO_2) ist ein Säureanhydrid, denn es färbt in feuchtem Zustande blaues Lackmuspapier rot und bildet mit Basen Salze (II. T. S. 11) der schwefligen Säure (SO_3H_2); z. B.:



$$SO_2 + \underbrace{2\,NaOH}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{SO_3Na_2}_{\text{schwefligsaures Natrium}} + H_2O.$$

Die wässrige Lösung von Schwefeldioxyd enthält wahrscheinlich schweflige Säure (SO_3H_2) und ist ein starkes Reduktionsmittel, indem dieselbe schon beim Stehen an der Luft Sauerstoff (O_2) aufnimmt und allmählig in Schwefelsäure (SO_4H_2) übergeht:



$$(2)\,SO_2 + (2)\,H_2O = (2)\,SO_3H_2;$$
$$2\,SO_3H_2 + O_2 = 2\,SO_4H_2.$$

Das Schwefeldioxyd ist giftig und wirkt bleichend und desinfizierend. Wie das Chlor (Cl_2), so wirkt auch Schwefeldioxyd nur in Gegenwart von Wasser bleichend; während aber die Chlorbleiche zum Teil auf einer Oxydation beruht (II. T. S. 23), so findet beim Bleichen mit Schwefeldioxyd zum Teil eine Reduktion (I. T. S. 43) statt: das Schwefeldioxyd entzieht dem Farbstoffe in Gegenwart von Wasser Sauerstoff und damit auch die Farbe und geht in Schwefelsäure (SO_4H_2) über:



$$2\,SO_2 + 2\,H_2O + O_2 = 2\,SO_4H_2.$$

Daher werden bisweilen die Farben solcher Stoffe beim Stehen an der Luft durch Oxydation mittelst des atmosphärischen Sauerstoffes regeneriert. In manchen Fällen verbindet sich das Schwefeldioxyd mit dem Farbstoffe zu einer farblosen Verbindung; die Farben solcher Farbstoffe werden bisweilen durch stärkere Säuren regeneriert.

Vorkommen.

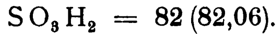
Schwefeldioxyd (SO_2) kommt bisweilen in vulkanischen Gasen und Gewässern vor, was für die Praxis nicht in Betracht kommt; ausserordentlich wichtig ist für die Technik die Entstehung von Schwefeldioxyd beim Abrösten schwefelhaltiger Erze an der Luft.

Verwendung

findet das Schwefeldioxyd (SO_2) zur Schwefelsäurefabrikation, zum Bleichen von Seide, Wolle, Stroh und anderen Stoffen, welche die

Chlorbleiche nicht vertragen, zur künstlichen Eisbereitung in den Eismaschinen, als Desinfektions- und Konservierungsmittel. Als Antiseptikum steht das Schwefeldioxyd anderen Mitteln nach, indem manche Krankheitskeime sich in ihm ganz wohl fühlen sollen.

B. Schweflige Säure.



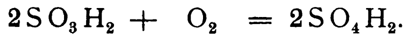
$$SO_3H_2 = 82\ (82{,}06).$$

Dieselbe ist frei nicht bekannt, aber wahrscheinlich in der wässrigen Lösung ihres Anhydrides (SO_2) enthalten:



$$SO_2 + H_2O = SO_3H_2,$$

welche sich beim Stehen an der Luft zu Schwefelsäure (SO_4H_2) oxydiert:

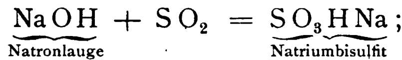


$$2SO_3H_2 + O_2 = 2SO_4H_2.$$

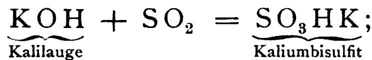
Da die schweflige Säure eine zweibasische Säure ist, so sind von ihr primäre und sekundäre Salze (I. T. S. 76) bekannt.

Sulfite

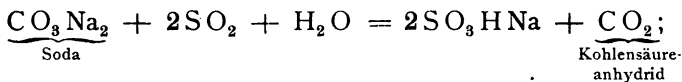
heissen die Salze der schwefligen Säure (SO_3H_2). Dieselben werden dargestellt, indem man Schwefligsäureanhydrid (SO_2) in konzentrierte Lösungen von Alkalien oder Alkalicarbonaten einleitet. Wenn man konzentrierte Lösungen von Alkalien oder Alkalicarbonaten mit Schwefeldioxyd (SO_2) sättigt, so bilden sich primäre Sulfite; z. B.:



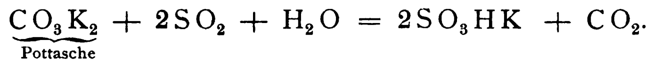
$$\underbrace{NaOH}_{\text{Natronlauge}} + SO_2 = \underbrace{SO_3HNa}_{\text{Natriumbisulfit}};$$



$$\underbrace{KOH}_{\text{Kalilauge}} + SO_2 = \underbrace{SO_3HK}_{\text{Kaliumbisulfit}};$$

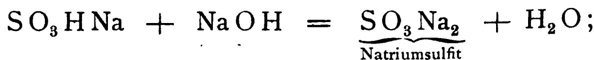


$$\underbrace{CO_3Na_2}_{\text{Soda}} + 2SO_2 + H_2O = 2SO_3HNa + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäureanhydrid}};$$

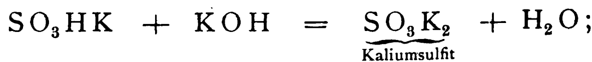


$$\underbrace{CO_3K_2}_{\text{Pottasche}} + 2SO_2 + H_2O = 2SO_3HK + CO_2.$$

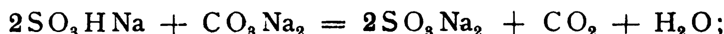
Wenn man nun die konzentrierten Lösungen der primären Sulfite mit Alkalien oder Alkalicarbonaten sättigt, so entstehen die sekundären Sulfite; z. B.:



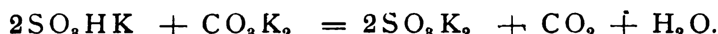
$$SO_3HNa + NaOH = \underbrace{SO_3Na_2}_{\text{Natriumsulfit}} + H_2O;$$



$$SO_3HK + KOH = \underbrace{SO_3K_2}_{\text{Kaliumsulfit}} + H_2O;$$



$$2SO_3HNa + CO_3Na_2 = 2SO_3Na_2 + CO_2 + H_2O;$$

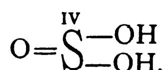


$$2SO_3HK + CO_3K_2 = 2SO_3K_2 + CO_2 + H_2O.$$

Die wässrigen Lösungen der Sulfite oxydieren sich an der Luft zu Sulfaten und sind daher starke Reduktionsmittel.

Strukturformel der schwefligen Säure.

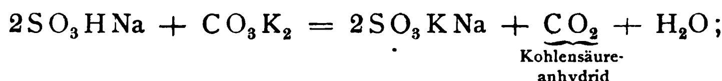
Nach der geläufigen Vorstellung von der Konstitution der Oxysäuren (II. T. S. 8) kommt der schwefligen Säure als einer zweibasischen Säure folgende Strukturformel zu:



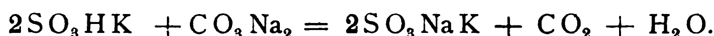
$$O=\overset{IV}{S}\begin{matrix}-OH\\-OH,\end{matrix}$$

welche die symmetrische Formel heisst, weil auf Grund derselben die beiden Wasserstoffatome symmetrisch, auf die gleiche Art, in Form von Hydroxyl gebunden sind.

* Wenn man nun eine konzentrierte Lösung von Natriumbisulfit (SO_3HNa) mit Pottasche (CO_3K_2) oder eine konzentrierte Lösung von Kaliumbisulfit (SO_3HK) mit Soda (CO_3Na_2) sättigt, so entsteht ein Doppelsalz (II. T. S. 22) von Natriumkaliumsulfit (SO_3NaK):



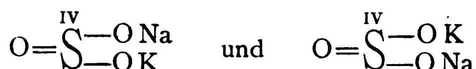
$$2SO_3HNa + CO_3K_2 = 2SO_3KNa + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure-anhydrid}} + H_2O;$$



$$2SO_3HK + CO_3Na_2 = 2SO_3NaK + CO_2 + H_2O.$$

Die in beiden Fällen entstehenden Doppelsalze sind wider Erwarten nicht identisch, sondern verschieden. Lässt man auf dieselben die gleichen organischen Reagenzien einwirken, so erhält man ebenfalls verschiedene Derivate.

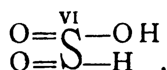
Diese Erscheinung verträgt sich vom gegenwärtigen Standpunkte der anorganischen Chemie mit der symmetrischen schwefligen Säure (SO_3H_2) nicht, auf Grund deren die beiden Salze:



$$O=\overset{IV}{S}\begin{matrix}-ONa\\-OK\end{matrix} \quad \text{und} \quad O=\overset{IV}{S}\begin{matrix}-OK\\-ONa\end{matrix}$$

strukturidentisch wären.

Es ist aber noch folgende Kombination für die Struktur der schwefligen Säure möglich:

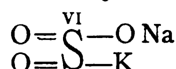


welche die unsymmetrische Formel heisst, weil in ihr die beiden Wasserstoffatome unsymmetrisch, auf verschiedene Art, das eine in Form von Hydroxyl, das andere an Schwefel, gebunden erscheinen.

Bei der unsymmetrischen schwefligen Säure (HSO_3H) sind zwei verschiedene Doppelsalze mit denselben zwei Metallen wohl möglich, wie aus folgenden Formeln leicht ersichtlich:

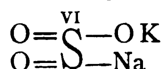
Kaliumschwefligsaures Natrium





Natriumschwefligsaures Kalium





* Isomerie

nennt man die Erscheinung, dass bisweilen zwei verschiedene Körper aus denselben Elementen bestehen, die gleiche prozentische Zusammensetzung und das gleiche Moleculargewicht haben. Die Verschiedenheit solcher Körper beruht auf einer verschiedenen Anordnung der Atome im Molecül.

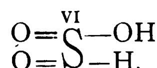
Beim Natriumkaliumsulfit liegt also ein Isomeriefall vor, wie solcher in der anorganischen Chemie äusserst selten vorkommt.

Es sind in der organischen Chemie sowohl Derivate der symmetrischen als auch der unsymmetrischen schwefligen Säure bekannt.

Gegen die unsymmetrische Formel der schwefligen Säure selbst sprechen folgende Thatsachen:

1. Das säurebildende Element besitzt erfahrungsgemäss im Säureanhydride und Säurehydrate die gleiche Valenz (II. T. S. 9). Nun ist aber der Schwefel im Schwefligsäureanhydride (SO_2) vierwertig, während er in der unsymmetrischen Formel der schwefligen Säure (HSO_3H) sechswertig wäre:





2. Es ist unwahrscheinlich, dass der Schwefel in einer niedrigern Sauerstoffverbindung, in der schwefligen Säure, die gleiche Valenz hätte, wie in einer höhern Sauerstoffverbindung, in der Schwefelsäure ($\overset{VI}{S}O_4H_2$).

3. Die wässrige Lösung der schwefligen Säure geht bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke an der

Luft in die symmetrische Schwefelsäure über, was eher bei einem symmetrischen als bei einem unsymmetrischen Bau der schwefligen Säure der Fall sein dürfte. Denn im erstern Falle wäre es nur eine Anlagerung von Sauerstoff, hingegen müsste im letztern Falle eine moleculare Umlagerung stattfinden.

* Tautomerie.

In der organischen Chemie giebt es häufig zwei Klassen von isomeren Körpern (II. T. S. 50), die auf zwei isomere Stammsubstanzen zurückführen; sucht man die eine Stammsubstanz aus ihren Derivaten und die andere aus deren Derivaten zu isolieren, so erhält man in beiden Fällen nur eine und zwar die gleiche Stammsubstanz. Die andere Stammsubstanz nennt man die pseudomere; beide werden als tautomer bezeichnet; die ganze Erscheinung heisst man Tautomerie.

Solche zwei Klassen von Körpern sind unter den organischen Substanzen z. B. die sogenannten Sulfonsäureester und Schwefligsäureester. Die ersteren führen auf die unsymmetrische, die letzteren auf die symmetrische schweflige Säure als Stammsubstanz zurück. Beide Klassen liefern aber beim Abbau in letzter Phase ein und dasselbe Endprodukt, nämlich Schwefeldioxyd (SO_2), welches zweifelsohne das Anhydrid der symmetrischen schwefligen Säure ist.

Je nach der Lehrstufe wird man entweder nur die symmetrische Formel der schwefligen Säure und die empirischen Formeln der Sulfite aufstellen oder aber hier den Begriff der Tautomerie, vorbereitend auf die organische Chemie, entwickeln.

* Säureradikal

heisst das, was bei einer Säure nach Abzug der Hydroxylgruppen verbleibt; z. B. die symmetrische schweflige Säure hat die Formel $SO(OH)_2$; ihr Radikal $= \overset{IV}{S}O$ ist zweiwertig und wird Thionyl genannt (I. T. S. 85).

* Säurechloride

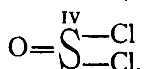
nennt man Substanzen, die dadurch entstehen, dass in einer Oxysäure die Hydroxylgruppen (II. T. S. 7) durch Chlor ersetzt werden; sie sind Verbindungen der Säureradikale mit Chlor. Die Säurechloride spielen in der organischen Chemie eine wichtige Rolle und haben auch in der anorganischen Chemie ihre Vertreter.

* *Darstellung der Säurechloride.*

Säurechloride entstehen, wenn man Phosphorpentachlorid (Cl_5P) auf die Säuren oder deren *(trockene)* Salze einwirken lässt. Dabei bildet sich ein Chlorid der betreffenden Säure und Phosphoroxychlorid ($P\,O\,Cl_3$), das Chlorid der Phosphorsäure $P\,O_4\,H_3 = P\,O\,(OH)_3$. Mit Wasser ($H_2O$) zersetzen sich die Säurechloride unter Rückbildung der Säuren und Freiwerden von Salzsäure ($Cl\,H$).

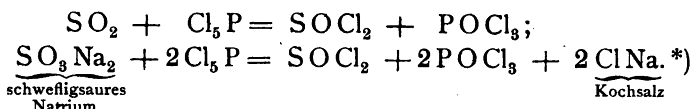
* C. Schwefligsäurechlorid, Thionylchlorid.

$S\,O\,Cl_2 = 119\ (118{,}96).$



Darstellung.

Man lässt Phosphorpentachlorid ($Cl_5\,P$) auf Schwefligsäureanhydrid ($S\,O_2$) oder auf ein trockenes Sulfit einwirken:

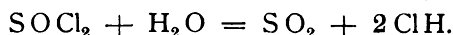


$$S\,O_2 + Cl_5\,P = S\,O\,Cl_2 + P\,O\,Cl_3;$$

$$\underbrace{S\,O_3\,Na_2}_{\text{schwefligsaures Natrium}} + 2\,Cl_5\,P = S\,O\,Cl_2 + 2\,P\,O\,Cl_3 + 2\,\underbrace{Cl\,Na}_{\text{Kochsalz}}.\,*)$$

Eigenschaften.

Schwefligsäurechlorid ($S\,O\,Cl_2$) ist flüssig, farblos, erstickend riechend und an der Luft stark rauchend; es hat das spez. Gew. 1,67 und siedet bei 78°. Mit Wasser ($H_2\,O$) setzt es sich zu Schwefligsäureanhydrid ($S\,O_2$) und Salzsäure ($Cl\,H$) um:



$$S\,O\,Cl_2 + H_2\,O = S\,O_2 + 2\,Cl\,H.$$

Verwendung

findet das Schwefligsäurechlorid als Reagens in der organischen Chemie; es liefert Derivate der symmetrischen schwefligen Säure.

D. Unterschweflige Säure.**)

$S_2\,O_4\,H_2 = 130\ (130{,}12).$

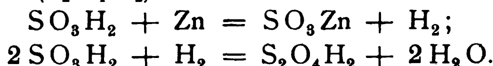
Darstellung.

Man trägt Zinkstreifen in eine wässrige Lösung der schwefligen Säure ($SO_3\,H_2$) ein. Wenn ein Metall sich in einer Säure löst,

*) Diese Reaktionen sprechen für die symmetrische Formel der schwefligen Säure.

**) Der Name «Hydroschweflige Säure» ist aus pädagogischen Gründen nicht annehmbar.

so entsteht ein Salz und Wasserstoff (H_2) wird gewöhnlich frei (I. T. S. 16—17). Zink löst sich in schwefliger Säure auf, ohne dass Wasserstoff frei wird. Es entsteht schwefligsaures Zink, Zinksulfit (SO_3Zn), und der Wasserstoff in statu nascendi (I. T. S. 90—91) reduziert die überschüssige schweflige Säure (SO_3H_2) zu unterschwefliger Säure ($S_2O_4H_2$):



$$SO_3H_2 + Zn = SO_3Zn + H_2;$$
$$2\,SO_3H_2 + H_2 = S_2O_4H_2 + 2\,H_2O.$$

Man kann auch beide Reaktionen in einer einzigen Gleichung ausdrücken:



$$3\,SO_3H_2 + Zn = SO_3Zn + S_2O_4H_2 + 2\,H_2O.$$

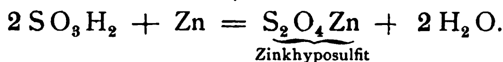
Eigenschaften.

Unterschweflige Säure ($S_2O_4H_2$) ist nur in wässriger Lösung bekannt, die eine gelbrote Flüssigkeit bildet. Sie wirkt reduzierend und bleichend in noch höherem Masse als die schweflige Säure (SO_3H_2); sie entfärbt Indigo und fällt aus Lösungen von Höllenstein (NO_3Ag) und Sublimat (Cl_2Hg) die Metalle. Die wässrige unterschweflige Säure ist sehr unbeständig; sie oxydiert sich leicht an der Luft und verliert damit ihr Reduktionsvermögen gegenüber Indigo.

Unterschweflige Säure sollte nach Analogie mit anderen Säuren von ähnlicher Oxydationsstufe und Benennung (II. T. S. 17) die Formel (SO_2H_2) haben und der Entdecker derselben, *Schützenberger*, hat ihr auch diese Formel gegeben, aber leider stimmt dieselbe mit den Thatsachen nicht überein. *Bernthsen* hat das Natriumsalz der unterschwefligen Säure analysiert und auch das Reduktionsvermögen desselben quantitativ bestimmt und ist zu dem Resultate gelangt, dass der unterschwefligen Säure die empirische Formel $S_2O_4H_2$ zukommt. Diese Formel ($S_2O_4H_2$) steht mit Bezug auf den Sauerstoffgehalt unter derjenigen der schwefligen Säure (SO_3H_2) und muss daher als unterschweflige Säure bezeichnet werden. Die Strukturformel derselben ist noch nicht bekannt; zu deren Ermittlung will *Bernthsen* organische Derivate heranziehen. Die Salze der unterschwefligen Säure ($S_2O_4H_2$) heissen *Hyposulfite.*

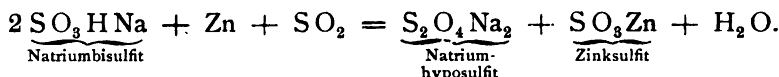
Darstellung der Hyposulfite.

a) Man löst ein Metall in wässriger schwefliger Säure bei einem Ueberschusse des erstern, z. B.:



$$2\,SO_3H_2 + Zn = \underbrace{S_2O_4Zn}_{\text{Zinkhyposulfit}} + 2\,H_2O.$$

b) Man bringt Zinkstaub in konzentrierte Lösungen der Bisulfite (II. T. S. 48) und leitet Schwefeldioxyd (SO_2) ein, z. B.:

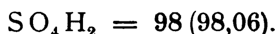


$$\underbrace{2\,SO_3HNa}_{\text{Natriumbisulfit}} + Zn + SO_2 = \underbrace{S_2O_4Na_2}_{\text{Natrium-hyposulfit}} + \underbrace{SO_3Zn}_{\text{Zinksulfit}} + H_2O.$$

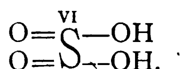
Verwendung

finden die Hyposulfite, namentlich die technischen Lösungen von Natriumhyposulfit ($S_2O_4Na_2$) und Calciumhyposulfit (S_2O_4Ca) in Blaufärbereien zur Reduktion von Indigo.

E. **Schwefelsäure** (Vitriolöl).



$$SO_4H_2 = 98\,(98{,}06).$$



$$\begin{matrix} O= & \overset{VI}{S} & —OH \\ O= & & —OH. \end{matrix}$$

Schwefelsäurefabrikation nach dem englischen Bleikammerprozesse.

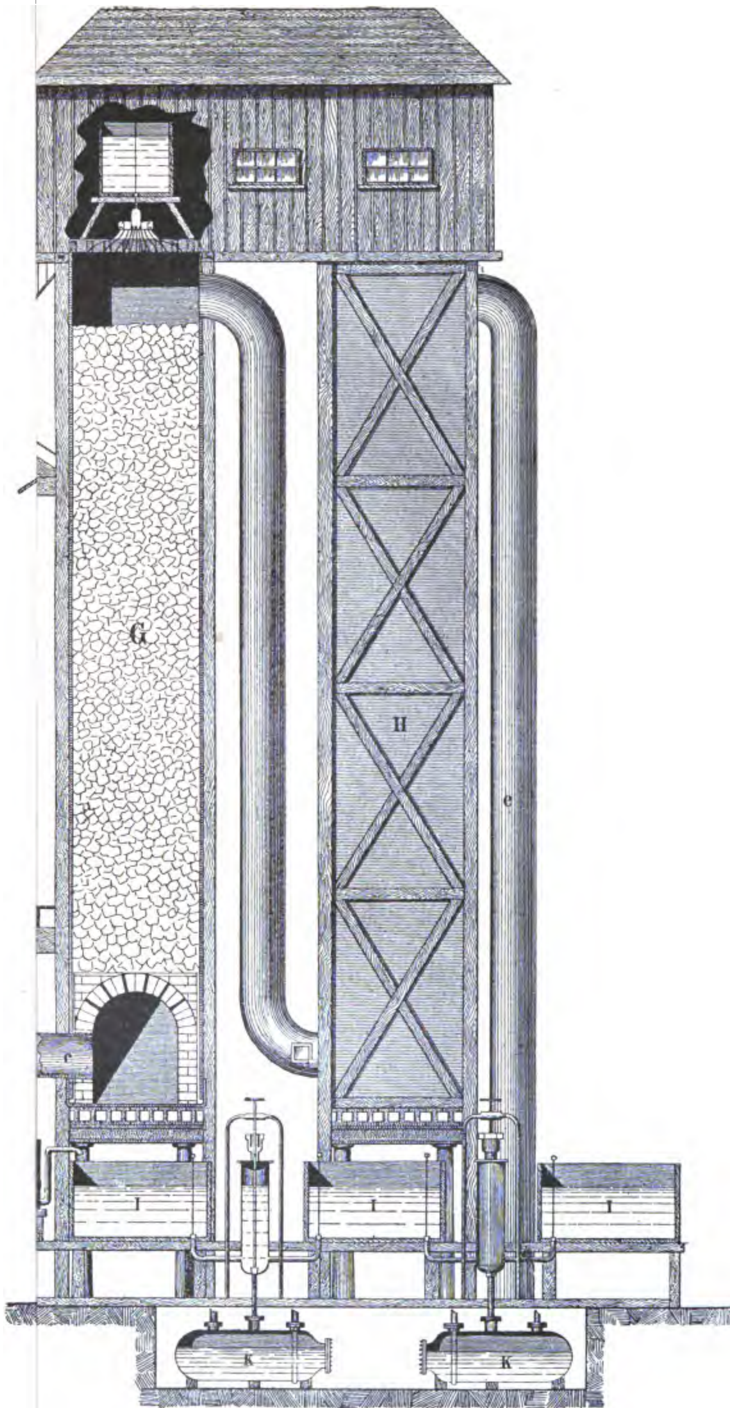
Der Prozess der Schwefelsäurebildung wird dadurch eingeleitet, dass schweflige Säure ($SO_2 + H_2O = SO_3H_2$) durch Salpetersäure (NO_3H) zu Schwefelsäure (SO_4H_2) oxydiert wird, wobei die Salpetersäure selbst zu salpetriger Säure ($N_2O_3 + H_2O = 2\,NO_2H$) reduziert wird; im weitern Verlaufe des Prozesses überträgt die salpetrige Säure den Luftsauerstoff auf die schweflige Säure. Da dieser Prozess im Grundprinzip zuerst in England in Bleikammern ausgeführt wurde, so heisst er der englische Bleikammerprozess.

Die Fabrikanlage *)

ist in Fig. 22 im Aufrisse und in Fig. 23 im Grundrisse skizziert. Der Verbindung nach folgen aufeinander die Röstöfen *AA*, Salpeteröfen *B*, Glover-Türme *C*, Bleikammern *DEF*, Gay-Lussac-Türme *GH* und last not least der Schornstein, zu dem das Rohr *e* führt. Dazu gehören noch Dampfkessel *LL'*, Luftpumpen *M*, Säurebehälter *II*, Druckkessel *KK*, Säureverteiler und Konzentrationsapparate.

---

*) Sämtliche Illustrationen zur Schwefelsäurefabrikation sind dem grossen *Lunge*'schen Werke «*Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige*» entnommen, das ein unerschöpflicher Born der Belehrung sowohl für Praktiker als auch für Autoren ist; ich habe demselben auch viel Belehrung über die einschlägige Materie zu verdanken.


G
H
e
I
I
I
K
K
20
25
30 engl. Fuss

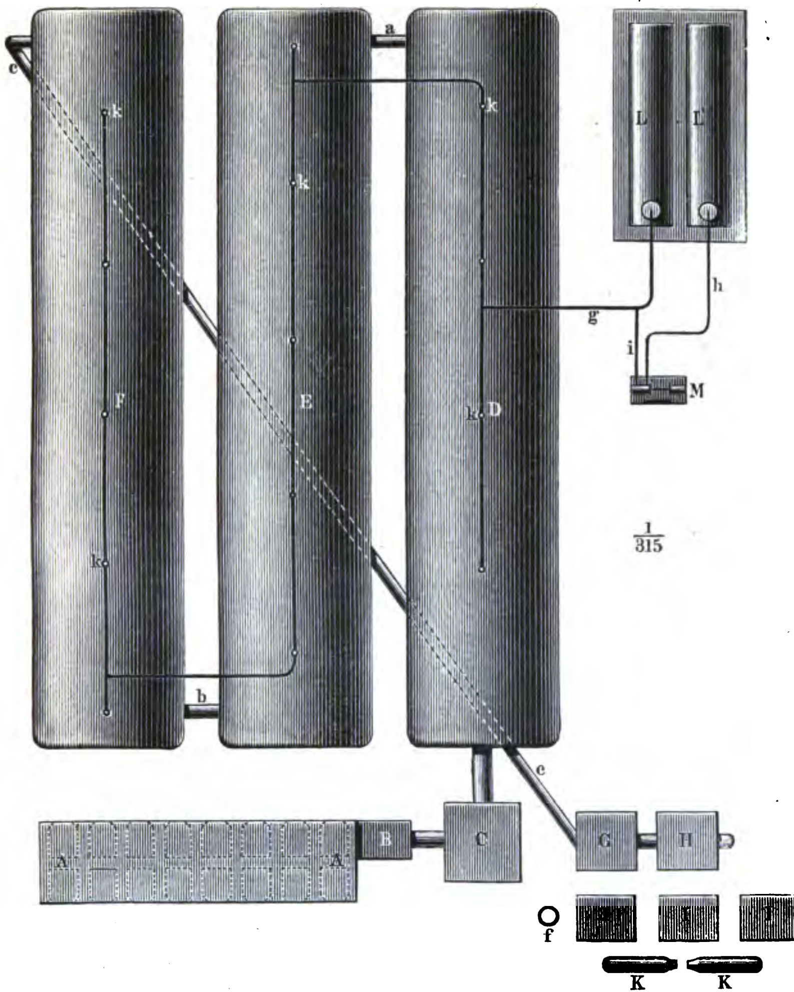


Fig. 23. Fabrikanlage im Grundriss.

Die Röstöfen.

In den Röstöfen wird Schwefeldioxyd erzeugt, indem man Schwefel oder Schwefelmetalle abröstet. Von den Schwefelmetallen käme eventuell in Betracht: Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz und Pyrit. Je nach dem Materiale, aus dem das Schwefeldioxyd dargestellt wird, sind auch die Oefen verschieden. In der Regel wird

aber Pyrit gebraucht, daher müssen wir uns in erster Reihe mit den Pyritöfen beschäftigen.

Die Pyritöfen

sind auch verschieden, je nachdem man Feinkies oder Stückkies gebraucht. Stückkies erhält man durch Zerkleinern der Kiessteine mit Hämmern oder mit Steinbrechmaschinen. Den Feinkies bekommt man als Nebenprodukt beim Abbau von Kieslagern und bei der Zerkleinerung von Kiessteinen; bisweilen ist der Feinkies selbst ein natürliches Vorkommnis. Die Grenze zwischen Feinkies und Stückkies ist in der Praxis wie in der Natur keine scharfe. In der Regel behandelt man als Stückkies, was durch ein Sieb mit der Maschenweite von 13—75 mm, und als Feinkies, was durch ein Sieb mit der Maschenweite von 12 mm abwärts hindurchgeht.

Die Feinkiesöfen

sind «Plattenöfen» oder «Etagenöfen» (Fig. 24), die durch wechselständige Platten in Etagen *c d e f g* eingeteilt sind. Zu den einzelnen Etagen führen die Arbeitsthüren *h i k*, durch die der Ofen chargiert und dechargiert wird.

Um den Ofen in Betrieb zu setzen, muss derselbe vorher auf die Entzündungstemperatur des Feinkieses gebracht werden. Zu diesem Zwecke wird durch die Feuerthüre *b* ein Kohlenfeuer auf dem Kohlenroste *a* gemacht, indes die oberste Arbeitsthüre offen bleibt. Wenn der Ofen Weissglut angenommen hat, werden die Feuerthüre und der Aschenfall unter dem Roste vermauert und die verschiedenen Etagen durch die Arbeitsthüren mit Feinkies beschickt. Der Feinkies fängt gleich Feuer, das durch die eigene Verbrennungswärme des Feinkieses unterhalten wird. Nun werden die Arbeitsthüren geschlossen. Die nötige Luft wird von unten durch einen Kanal zugeführt und reguliert. Die Röstgase gelangen in der Richtung der Pfeile von den unteren Etagen in die oberste, von wo sie durch den Fuchs *m* in den Flugstaubkanal *n* kommen, um daselbst, zum Teil wenigstens, den mitgerissenen Staub abzulagern und ihre Temperatur zu mässigen. Die Decke *p* des Staubkanals ist von Gusseisen; auf derselben befinden sich die Bleipfannen *r*, in welchen durch die von den Röstgasen abgegebene Wärme die rohe verdünnte Schwefelsäure, die Kammersäure, bis zu einem gewissen Grade konzentriert wird.

Je nach der Grösse der Fabrik giebt es eine oder mehrere Batterien von solchen Oefen, welch' letztere durch den gemeinsamen Staubkanal miteinander kommunizieren.

Der Feinkies muss als solcher auf massiven Platten geröstet werden. Dadurch wird aber der Luftzutritt beschränkt. Man muss daher den Feinkies in dünnen Schichten in mehreren Etagen rösten und jede Schicht gleichsam kehren und rühren, da sonst die Schichten nach oberflächlicher Abröstung bald auslöschen würden. Zu diesem Zwecke wird alle vier Stunden der Inhalt der untersten Etage *g* durch die Arbeitsthüre *k* mit Kratzeisen auf das Gewölbe *t* heruntergescharrt; dann befördert man auf dieselbe Weise durch die Arbeitsthüre *i* den Inhalt aus der Etage *f* auf die Etage *g*, ebnet ihn daselbst und fährt so fort, indem man den Inhalt jeder höhern Etage

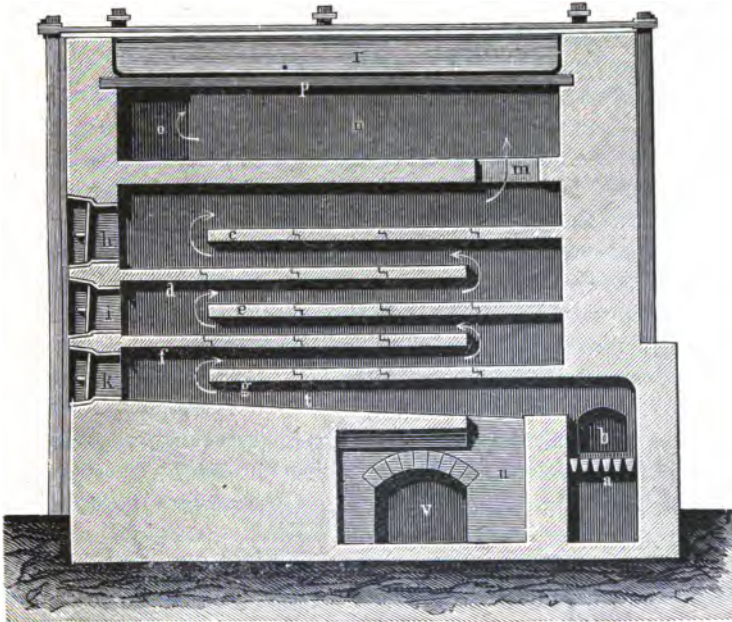


Fig. 24. Feinkiesofen.

auf die nächste tiefere Etage bringt. Wenn die oberste Etage leer geworden, wird dieselbe neu beschickt. Bei einer Batterie von vier Oefen kommt auf diese Weise jede Stunde ein anderer an die Reihe. Die Abbrände werden von der Arbeitsthüre *k* aus durch den Fuchs *u* vom Gewölbe *t* nach dem Keller *v* befördert, der täglich einmal geleert wird.

Wenn man Schwefel zur Erzeugung von Schwefeldioxyd verwendet, so wird derselbe in Plattenöfen von besonderer Konstruktion verbrannt.

Die Stückkiesöfen

sind Rostöfen (Fig. 22 u. 23, *A A*), denn der Stückkies wird als solcher auf Rosten abgeröstet. *A* ist der Raum über dem Roste, welch' letzterer aus viereckigen eisernen Stäben besteht, die in eisernen Lagern drehbar sind. Vom Röstraume führt ein Fuchs in den Gaskanal. Unter dem Roste befindet sich der Aschenfall. Von oben nach unten folgen auf einander die Thüre zum Zugkanal, die Arbeitsthüre, welche in den obern Röstraum führt, die Thüre zum mittlern Röstraume, die Thüre zum Roste und die Thüre zum Aschenfall.

Um einen solchen Ofen in Betrieb zu setzen, muss man ihn vorher auf die Entzündungstemperatur des Stückkieses erhitzen. Zu diesem Zwecke bringt man auf den Rost eine Lage Abbrände von Stückkies und füllt nach mit einem Heizmaterial, wie Holz oder Stückkohle. Bei Neuinstallationen, wo noch keine Abbrände vorhanden, nimmt man feuerfeste Steine als Unterlage für das Heizmaterial; letztere müssen aber so klein sein, dass sie beim Hin- und Herdrehen der Roststäbe durch die erweiterten Zwischenräume hindurchfallen. Nun zündet man das Heizmaterial an und lässt die Arbeitsthüre offen. Wenn der Ofen Rotglut angenommen, entfernt man etwa noch vorhandene gröbere Stücke vom Heizmaterial und beschickt den Röstraum mit Stückkies, so dass letzterer vom Niveau der Arbeitsthüre nach der Rückenwand und den Seitenwänden gleichmässig auf 5 cm aufsteigt. Der Stückkies fängt nach und nach Feuer, das durch die eigene Verbrennungswärme des Stückkieses unterhalten wird. Jetzt wird die Arbeitsthüre geschlossen. Die nötige Luft strömt durch die Löcher in der Thüre des Aschenfalles und kann durch den Schieber im Fuchse reguliert werden.

Wie lange es dauert, bis eine Ladung Stückkies ganz abgeröstet ist, das hängt von dem Ofen und der Ladung selbst ab. Man hat die 12-stündige und 24-stündige Röstzeit. *Lunge* empfiehlt die 24-stündige Röstzeit bei einer Rostfläche von 1,72 · 1,35 m mit einer Ladung von 154 kg 48-prozentigen Pyrits pro Quadratmeter Rostfläche; bei ärmeren Erzen muss man mit der Ladung entsprechend dem geringeren Prozentgehalte höher gehen.

Während der Röstzeit muss die Masse durch die Arbeitsthüre mit starken Brechstangen mehrere Male durchgearbeitet werden. Die Röstung geht gut von statten, wenn die blauen Schwefelflämmchen, durch den Schieber in der Arbeitsthüre beobachtet, senkrecht aufsteigen und bei geöffneter Arbeitsthüre dieser etwas zustreben. Bei normalem Verlaufe ist der Prozess zu Ende, wenn keine blauen Flämmchen mehr sichtbar sind.

Wenn die Röstzeit und der Röstprozess zu Ende sind, schliesst man die Luftlöcher in der Aschenfallthüre, öffnet die zu den Rosten führenden schmalen langen Thüren und dreht die Roststäbe einen nach dem andern mit einem Schlüssel mehrere Male hin und her; dabei werden die Abbrände aufgerüttelt, teilweise zerkleinert und durch die erweiterten Zwischenräume der Roststäbe in den Aschenfall befördert. Man muss dafür sorgen, dass der Niedergang der Abbrände an allen Stellen des Rostes ein gleichmässiger ist, so dass nur eine Schicht ausgeschmolzener Erze als Unterlage für die neue Beschickung hinterbleibt; alsdann führt man gleich in der bei der ersten Beschickung angegebenen Weise die bereit stehende neue Ladung Stückkies in den Ofen ein und unterhält so den Betrieb kontinuierlich.

Je nach der Grösse der Fabrik giebt es eine oder mehrere Batterien solcher Oefen. Die Oefen ein und derselben Batterie kommunizieren durch den gemeinsamen Gaskanal. Bisweilen haben je zwei Batterien die Rückwand und den Gaskanal gemeinsam.

Bei der Feuerung und Vorwärmung der Pyritöfen muss die Verbindung derselben mit den folgenden Fabrikteilen unterbrochen und der Rauch, am besten durch einen unterirdischen Kanal direkt zum Schornsteine, abgeleitet werden. Nach der Einladung und Entzündung des Kieses wird umgekehrt die Verbindung mit dem unterirdischen Kanal unterbrochen und diejenige mit den anderen Fabrikteilen hergestellt.

Wenn man andere Metallsulfide zur Erzeugung von Schwefeldioxyd verwendet, so werden dieselben gewöhnlich in grossen Schachtöfen geröstet, von denen bei den Metallen die Rede sein wird.

Die Salpeteröfen.

In denselben wird Salpetersäure (NO_3H) aus Chilisalpeter (NO_3Na) mittelst Schwefelsäure (SO_4H_2) entwickelt.

Die Salpeteröfen schliessen sich eng an die Pyritöfen an. Bei jeder Batterie ist der Salpeterofen der letzte in der Reihe der Oefen, der nichts anderes als eine Verlängerung und Erweiterung des Gaskanals ist (Fig. 22 und 23, B).

Der Salpeterherd besteht aus einem niedrigen gusseisernen Becken, in welchem die Salpeterschalen aufgestellt sind. Die Schalen selbst sind halbzylindrische Gefässe von Gusseisen. An jede Schale ist ein aus der Vorderwand des Ofens herausragendes Abflussrohr angegossen, dessen Bohrung nach innen schwach konisch verläuft und durch einen eingeschliffenen Eisenstöpsel mit langem

Stiele abgeschlossen ist. Ueber jedem Abflussrohre ist ein eiserner Rührer, dessen Stiel möglichst dicht durch die Ofenwand hindurchgeht. In der Ofendecke befinden sich über den Schalen Trichter mit Schiebern, welch' erstere mit Chilisalpeter gefüllt sind; daneben Reservoirs mit Schwefelsäure (Kammersäure), aus denen man die Säure den Schalen langsam zufliessen lassen kann.

Um eine solche Schale in Betrieb zu setzen, wird dieselbe durch Oeffnen des Schiebers aus dem Trichter mit Chilisalpeter beschickt, die Füllung mit dem Rührer verteilt, zu ihr Schwefelsäure aus dem Reservoir langsam zufliessen gelassen und der so entstandene Brei mit dem Rührer umgerührt, damit die Reaktion eine gleichmässige ist.

Zur Einleitung und Unterhaltung des Prozesses ist Wärme nötig, die von den heissen Röstgasen geliefert wird; man muss daher die Schalen auf Füssen oder Schienen aufstellen, damit sie allseitig von den Röstgasen umspült werden. Die Kontinuität der Salpetersäureentwicklung wird dadurch erreicht, dass, bevor der Inhalt der einen Schale ganz verbraucht ist, man eine andere in Funktion setzt. Die Trichter müssen immer nachgefüllt werden, damit die Schieber gasdicht schliessen.

Man kann auch die Salpetersäure ausserhalb des Bereiches der Schwefelsäurefabrikation erzeugen und in die Kammern einführen, alsdann fallen die Salpeteröfen weg. Sie wird zugleich mit der Nitrose in den Glover-Turm (II. T. S. 73) laufen gelassen, aus dem sie in die Kammern gelangt, oder man führt sie direkt in die Kammern ein mittelst Dampfinjektoren, die ähnlich eingerichtet sind, wie die Aufsauger und Zerstäuber der bekannten Inhalationsapparate.

Flüssige Salpetersäure hat den Vorteil vor dampfförmiger, 1. dass deren Zufuhr sich eher regulieren lässt; 2. dass sie eine wohlthuende kühlende Wirkung auf die Röstgase ausübt.

Der Glover-Turm
(Fig. 22 u. 23, C)

ist gewöhnlich viereckig von quadratischem Querschnitte und folgendermassen eingerichtet. Das Fundament besteht aus gusseisernen Pfeilern, die durch eiserne Schienen verbunden sind. Ueber die Schienen sind eiserne ⌶-Balken dicht gelegt, so dass sie einen ebenen Boden bilden. Um das Fundament geht ein Holzgerüst bis zur Höhe des Turms. Das Gerüst besteht aus vier Ständern, die auf

Thonplatten ruhen und durch Querriegel oder Diagonalstreben verbunden sind. In der Höhe des Turms sind die Ständer durch besonders starke Querschwellen verbunden, weil da das Gerüst am meisten belastet ist. Der Turm selbst besteht aus Bleiplatten, die zusammengelötet sind. Die Lötung wird mit einem Zweiwegbrenner ausgeführt; durch einen Weg lässt man aus einem Wasserstoffentwicklungsapparat Wasserstoff streichen, den man anzündet, durch den andern die nötige Luft mit einem Gebläse einblasen und reguliert die Wasserstoffflamme nach Bedarf. Der Brenner ist ähnlich eingerichtet wie jeder Knallgasbrenner (I. T. S. 23); der Wasserstoffentwicklungsapparat beruht auf dem Prinzip der konstanten Gasentwickler (I. T. S. 63). Der Wasserstoff wird aus Schwefelsäure durch Zink entwickelt (I. T. S. 20). Zum Löten legt man die Ränder der Bleiplatten über einander, so dass etwa ein 5 cm breiter Saum entsteht, und richtet die Wasserstoffflamme auf die Stelle, wo die Kante der einen Tafel die Oberfläche der andern berührt. Wenn da das Blei zu schmelzen anfängt, hält man einen Streifen Blei in die Flamme und lässt Tropfen Blei auf die Schmelzstelle fallen, so dass ein Wulst entsteht, in dem die Bleimassen zu einer einzigen verwachsen. Man wiederholt diese Manipulation in kurzen Zwischenräumen längs des Saumes, so dass die auf einander folgenden Wülste teilweise übereinander zu liegen kommen. Die Lötstellen kommen an die Seiten und nicht an die Ecken, wo sie den Turm schwächen würden. Die Seiten werden durch Bleilappen an die Querriegel des Holzgerüstes befestigt und zugleich von demselben fern gehalten; wo Querstreben vorhanden, da werden die Seiten durch Bleilappen an die Querschwellen allein befestigt, die dann die ganze Last des Turmes zu tragen haben. Unten ragt der Turm lose in einen schiffartigen Bleiboden hinein, der sich zum Schutze gegen die heissen Röstgase und Säuren in einem mit Wasser gekühlten Bleibecken befindet, der auf dem Fundamente fest aufliegt. Durch die Säuren selbst entsteht ein hydraulischer Verschluss zwischen dem Boden und den Wänden des Turms. Die Decke des Turms ist an die Wände desselben angelötet und durch Bleilappen teils an die Querschwellen, teils an das über derselben sich befindende Gebälk befestigt.

Der Turm ist mit einem säure- und feuerfesten Materiale von gebrannter Kieselerde ausgekleidet und -gefüllt. Die Auskleidung des Turms wird 5 mm vom Bleimantel entfernt mit Ziegeln ausgeführt und nimmt nach oben an Dicke ab. Die Ziegel werden auf einander abgeschliffen, da kein Dichte- und Bindemittel brauchbar

ist. Die Füllung des Turms besteht im untern Teile aus Ziegeln, im obern Teile aus offenen Boeing'schen Tonzylindern.

Unten steht der Turm in Verbindung mit den Pyritöfen durch ein gusseisernes Rohr, das von den Oefen aufsteigt und in den Turm absteigt. Das Rohr ist seitens der Röstgase einer Temperatur von ca. 300 ^{0} ausgesetzt und darf deshalb mit dem Bleimantel nicht in Berührung kommen. Aus diesem Grunde ist an der Stelle, wo das Rohr in den Turm eintritt, ein Bleiring an den Bleimantel angelötet; zwischen dem Bleiringe und dem Rohre sind isolierende Lagen oder das Rohr selbst besteht da aus Chamotte, wie solche für Leuchtgasretorten gebraucht wird.

Was die Höhe des Turmes betrifft, so hat sich eine solche von 8—9 m praktisch bewährt.

Die Bleikammern

schliessen sich, wie gesagt, dem Glover-Turme an (Fig. 22 u. 23, *DEF*).

Bei Bleikammern müssen Fundament und Gerüst fester sein, als bei Glover-Türmen, weil die Belastung dort eine viel grössere ist, als hier.

Es ist daher ein tiefes steinernes Fundament, das aus dem Bauterrain herausragt. In die Steine des Fundamentes sind gusseiserne Pfeiler eingelassen, über welche zwei Reihen Längsschwellen von Holz laufen. Bei besonders breiten Kammern giebt es noch in der Mitte eine Reihe von Pfeilern und Längsschwellen. Letztere müssen eine angemessene Stärke besitzen und überdies durch Streben verstärkt werden, weil sie die Kammern, deren Inhalt und Gerüste zu tragen haben. Ueber die Längsschwellen gehen Querschwellen ebenfalls von Holz. Ueber die Querschwellen ist ein dichter ebener Bretterboden gelegt. Auf diesem Boden ruhen die hölzernen Kammergerüste, zunächst deren Bodenschwellen, in welche in angemessenen Entfernungen Ständer eingelassen sind, die in der Höhe der Kammern durch die Deckschwellen mit einander verbunden sind; sie können auch noch durch Querriegel und Diagonalstreben verbunden sein.

Die Kammern selbst sind lange Kanäle von nahezu quadratischem Querschnitte und bestehen aus Bleitafeln, die in der beim Glover-Turm beschriebenen Weise zusammengelötet sind.

Die Kammerwände haben oben hohe Ränder, die um überbleite eiserne Stangen gebogen und an die Kammerwände selbst angelötet sind; in angemessenen Entfernungen sind Löcher zur

Aufnahme der eisernen Haken, die an die Dachbalken befestigt sind und die Kammerwände tragen.

Die Kammerdecke ist an die Kammerwände angelötet und mittelst Bleilappen an überbleite eiserne Stangen aufgehängt, die von vertikalen eisernen Stangen getragen werden, welch' letztere an die Dachbalken befestigt sind.

Die schiffartigen Kammerböden haben umgebogene Ränder und werden durch Holzleisten gestützt, an welche die Ueberstände angenagelt werden. Die Kammerwände ragen lose in die Schiffe hinein. Durch die Kammersäure entsteht ein hydraulischer Verschluss zwischen den Wänden und dem Boden.

An den Seiten sind die Bleiwände durch angelötete Bleilappen an das Gerüst befestigt und zugleich von demselben fern gehalten. Die obersten Lappen sind an die Ständer angenagelt; die unteren haben vertikale Schlitze, durch die je ein überbleiter breitköpfiger Nagel hindurchgeht. Die ganze Einrichtung der Bleikammern ist derart, dass dieselben sich bei höherer Temperatur frei ausdehnen können und sich nicht verziehen müssen.

Was die Grösse der Kammern betrifft, so sind zu grosse Kammern nachteilig, weil die zur Reaktion gelangenden Gase sich in solchen schwer mischen; zu kleine Kammern sind von Nachteil, weil ihre Anlagen aus leicht begreiflichen Gründen höher zu stehen kommen, als bei grossen Kammern von dem gleichen Gesamtinhalte. Die gewöhnliche Breite einer Kammer ist 6—9 m, die Höhe 5,3—7,5 m und die Länge 30—45 m; Kammern von doppelt so grossen Längen gehören zu den Extremen.

Die aufeinander folgenden Kammern sind gewöhnlich durch runde Bleiröhren zu einem Systeme verbunden. Nach den Untersuchungen von *Lunge* ist es für die Reaktion ganz gleich, wo die Verbindungsröhren an den Endwänden angebracht werden, indem die Reaktionsgase innerhalb ein und desselben Kammerquerschnittes überall nahezu die gleiche Zusammensetzung zeigen. Daraus folgt, dass die Gasmolecüle in den Kammern neben einer fortschreitenden noch eine wirbelnde Bewegung ausführen. *Abraham* schreibt der letztern Art Bewegung die Form von Spiralen zu, deren Achsen parallel den Längsachsen der Kammern laufen.

Bei den gewöhnlichen Systemen sind 3—4 Kammern hintereinander geschaltet. Bei grösseren Systemen von 5—6 Kammern sind diese teils hinter einander, teils parallel etwa nach folgendem Schema geschaltet:

$$\begin{matrix} K_1 - 1 - 2 \\ K_2 - 3 - 4 \end{matrix}\!\!>5\ (-6),$$

wobei jedes Parallelsystem seine eigenen Kiesöfen K_1, K_2 hat. Es ist aber besser, mehrere Systeme von wenigen Kammern als wenige Systeme von vielen Kammern aufzustellen. Da nämlich die Hauptreaktion in der ersten Kammer stattfindet, so hat es keinen Sinn, viele Kammern an einander anzuschliessen; will man bei einem grossen Systeme alle Kammern ausnützen, so müssen dieselben von einer grossen Batterie Kiesöfen mit einem starken Strome von Röstgasen unterhalten werden, der als solcher die erste Kammer auf eine ihr unzuträgliche Temperatur bringt. *Lunge* empfiehlt Kammersysteme, von denen jedes einen Gesamtinhalt von 4000—6000 cm^3 hat. Kammersysteme unter 4000 cm^3 konvenieren nicht, weil jedes fast die gleichen Auslagen für die Hilfsapparate erfordert, wie ein grösseres.

Bei genau horizontaler Lage sollten die auf einander folgenden Kammern einen Niveauunterschied von ca. 75 mm aufweisen, damit die Kammersäure von jeder folgenden in die vorhergehende und zuletzt in die erste Kammer fällt, aus der die Säure konzentrierter hervorgeht, als aus den anderen Kammern.

Die Lebensdauer einer gut gebauten und richtig behandelten Bleikammer wird auf 20—30 Jahre geschätzt. Eine altersschwache Kammer wird auf Blei verschmolzen und deckt noch so zum Teil die Erstellungskosten.

Der Gay-Lussac-Turm

(Fig. 22 u. 23, *GH*)

schliesst sich an die letzte Kammer an, mit der er durch ein langes Rohr verbunden ist, so dass die Gase aus der Kammer im Turm unten ein- und oben austreten. Derselbe ist gewöhnlich viereckig von quadratischem Querschnitte und ähnlich eingerichtet, wie der Glover-Turm. Die beiden Türme weisen aber gewisse Unterschiede auf. Der Glover-Turm ist ausgefüttert; beim Gay-Lussac-Turm kann die Ausfütterung fehlen, weil in diesem keine so hohe Temperatur wie in jenem herrscht, bei welcher der Bleimantel von den Gasen und Säuren angegriffen würde. Der Glover-Turm ist gewöhnlich mit der Boeing'schen Masse ausgefüllt; der Gay-Lussac-Turm erhält in der Regel eine Coaksfüllung. Die wohlfeilen Coaks können beim Glover-Turm aus verschiedenen Gründen nicht verwendet werden: 1. weil hier ihre reduzierende Wirkung stark zur Geltung käme; 2. weil sie sich in dem Falle entzünden könnten, und 3. weil sie

sich leicht verstopfen. Beim Gay-Lussac-Turm ist eine Entzündung wegen der niedrigen daselbst herrschenden Temperatur ausgeschlossen, hingegen die reduzierende Wirkung und Verstopfung, wenn auch nicht ausgeschlossen, so doch in geringerem Grade wie beim Glover-Turm.

Zur Füllung des Gay-Lussac-Turms muss man hart gebrannte Coaks von hellem Klange und silberweisser Farbe haben. Es dürfen keine Stücke verwendet werden, die durch ein Sieb von 75 mm Maschenweite hindurchgehen. Das erste Drittel des Turms wird mit den grössten Stücken, das zweite Drittel mit Stücken mittlerer Grösse von der Hand in regelmässigen horizontalen Schichten gefüllt, so dass die einzelnen Stücke einander kreuzen. Das letzte Drittel wird einfach aus Körben mit Coaksklein gefüllt.

Die Dimensionen des Gay-Lussac-Turms richten sich nach der Grösse des Kammersystems. Für ein System von 4000—6000 m^3 genügt ein Turm von 1,8 . 1,8 . 15 m. Bei grösseren Systemen stellt man mehrere Türme auf. Die einzelnen Türme müssen so untereinander verbunden sein, dass bei jedem die Gase unten ein- und oben austreten.

Die Lebensdauer der Türme ist eine viel kürzere als die der Kammern, weil erstere im Verhältnisse zu ihrem Volumen mehr arbeiten, als letztere.

Wie gesagt, werden Türme und Kammern aus Blei hergestellt, weil es von den billigeren Metallen dasjenige ist, welches unter den bei der Schwefelsäurefabrikation obwaltenden Umständen am wenigsten angegriffen wird. Die Frage ist nur die: soll man dazu Weichblei (chemisch reines Blei) oder Hartblei (gewisse Bleilegierungen) anwenden? — Nach den Untersuchungen von *Lunge* ist Weichblei und zwar in chemisch reinster Form anzuwenden, weil solches unter den bei der Schwefelsäurefabrikation herrschenden Umständen weniger angegriffen wird, als Hartblei.

Die zur Verwendung kommenden Bleitafeln müssen möglichst gross sein, damit wenig Nähte erforderlich sind; horizontale Nähte sind bei Wänden ganz zu vermeiden. Das Blei muss an den Stellen, die der Wärme und Reaktion besonders ausgesetzt sind, stärker sein, als an anderen Stellen. Für die Kammern muss das Blei 2,6—3 mm dick sein, beim Glover-Turm für die Wände 6 mm und für den Boden 15 mm, beim Gay-Lussac-Turm für die Wände 3,5 mm und für den Boden etwas dicker.

Die Dampfkessel

(Fig. 23, *LL'*)

dienen zur Speisung der Bleikammern mit Wasserdampf. Sie liefern gewöhnlich Niederdruckdampf; es hat keinen Zweck, Hochdruckdampf anzuwenden, weil derselbe durch die Kammergase doch auf einen ihm im Gasgemenge zukommenden Druck verdünnt wird. Zur Beförderung des Zuges wird der Dampf in jede Kammer in der Richtung geleitet, in der die Röstgase strömen, also durch die Vorderwand. Zur bessern Mischung des Dampfes mit den Gasen wird derselbe auch an mehreren Stellen der Decke jeder Kammer vertikal zum Gasstrome zugeleitet. Die Zufuhr des Dampfes wird mittelst Hähne, an Hand von Manometern oder automatisch reguliert.

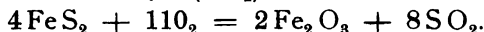
Man kann das für den Prozess nötige Wasser den Kammern auch in tropfbar flüssiger Form zuführen, es muss aber in feiner Verteilung geschehen. Man erreicht das durch Zerstäuber, in denen Wasser mit einem Drucke von 2 Atmosphären durch ein Platinrohr ausströmt und an ein Platinrädchen anprallt, an dem es zerstäubt. Mittelst einer Schraube kann die Entfernung zwischen dem Rädchen und der Ausflussöffnung beliebig variiert werden, so dass eine ganz feine Zerstäubung des Wassers erreicht werden kann. Auf jeder Kammerdecke sind 2 Reihen solcher Zerstäuber in angemessener Entfernung angebracht, welche die Kammern mit einem Wassernebel erfüllen.

Für den Prozess selbst ist es ziemlich gleich, ob man das Wasser in Dampf- oder flüssiger Form einführt. Nach der dem Wasserdampfe in den Kammergasen zukommenden Spannung kann nur ca. ein Viertel des nötigen Wassers als Dampf in den Kammern bestehen; die übrigen drei Viertel müssen gleich beim Eintritte in die Kammern sich zu einem Nebel kondensieren, den man unter Sparung der Verdampfungskosten durch die Zerstäuber direkt einführen kann. Was das erstere Viertel betrifft, so liefert der Glover-Turm noch so viel Wasserdampf an die Kammern. Indem man das Wasser in tropfbar flüssiger Form einführt, fällt zwar die Zugkraft des Wasserdampfes weg; dieselbe kann aber auf verschiedenen Wegen ersetzt werden: durch Regulierung des Zuges in den Luftlöchern der Aschenfallthüre der Pyritöfen, im Gaskanale, im Gay-Lussac-Turme und im Rohre, das vom Gay-Lussac-Turm ins Freie resp. nach dem Schornsteine führt. Ueberdies hat der Wassernebel gegenüber dem Wasserdampfe noch den Vorteil, dass er mässigend auf die Temperatur in den Kammern wirkt.

Prozess der Schwefelsäurefabrikation.

Chemischer Vorgang in den Pyritöfen.

In denselben wird Pyrit ($Fe S_2$) bei überschüssigem Luftzutritte geröstet, wobei das Eisen zu Eisenoxyd ($Fe_2 O_3$) und der Schwefel zu Schwefeldioxyd ($S O_2$) verbrennt:

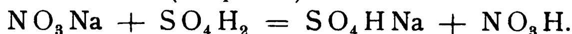


$$4 Fe S_2 + 11 O_2 = 2 Fe_2 O_3 + 8 S O_2.$$

Die Abbrände werden an Eisenwerke abgegeben, wo sie auf Metall verarbeitet werden. Die Röstgase, aus Schwefeldioxyd und der überschüssigen Luft bestehend, ziehen durch den Gaskanal ab.

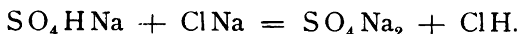
Chemischer Vorgang in den Salpeteröfen.

In denselben wird Salpetersäure ($N O_3 H$) aus Chilisalpeter ($N O_3 Na$) durch Schwefelsäure ($S O_4 H_2$) entwickelt. Dazu ist Wärme nötig, die von den heissen Röstgasen geliefert wird, welche die Salpeterschalen umspülen. Dabei entsteht als Nebenprodukt saures schwefelsaures Natrium ($S O_4 H Na$):



$$N O_3 Na + S O_4 H_2 = S O_4 H Na + N O_3 H.$$

Die Salpetersäuredämpfe gelangen mit den Röstgasen durch den Glover-Turm in die Bleikammern. Das saure schwefelsaure Natrium wird an Glashütten abgegeben oder aber in der Sodafabrikation mit Kochsalz ($Cl Na$) auf neutrales schwefelsaures Natrium ($S O_4 Na_2$) verarbeitet:



$$S O_4 H Na + Cl Na = S O_4 Na_2 + Cl H.$$

Chemischer Vorgang in den Bleikammern.

Lunge's Theorie vom Bleikammerprozesse.

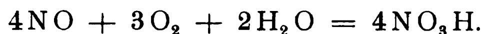
Wie aus der beschriebenen Anordnung und Inbetriebsetzung der Schwefelsäurefabrikation hervorgeht, ist zur Oxydation des Schwefeldioxyds ($S O_2$) zu Schwefelsäure ($S O_4 H_2$) Wasser ($H_2 O$), Salpetersäure ($N O_3 H$) und Sauerstoff (O_2) nötig, welch' letzterer von den Röstgasen mit der überschüssigen Luft mitgeführt wird. Die Frage ist nun, was das eigentliche Oxydationsmittel sei: ob Sauerstoff allein oder Salpetersäure allein oder aber das Eine wie das Andere.

Es ist bekannt, dass Schwefeldioxyd durch Sauerstoff in Gegenwart von Wasser zu Schwefelsäure oxydiert wird. Es ist auch bekannt, dass Schwefeldioxyd durch Salpetersäure unter Umständen zu Schwefelsäure oxydiert wird. In beiden Fällen geht aber die Oxydation so langsam vor sich, dass der energisch und schnell verlaufende Kammerprozess unmöglich auf einer so trägen

Reaktion beruhen kann. Ueberdies wird so wenig Salpetersäure in den Bleikammern verbraucht, dass der Konsum an Salpetersäure auf den unvermeidlichen Verlust zurückzuführen ist; hingegen findet ein Verbrauch an Sauerstoff in den Bleikammern statt.

Der Kammerprozess, der in erster Reihe ein Oxydationsprozess ist, wird entschieden von der Salpetersäure eingeleitet, denn ohne Salpetersäure geht es eben nicht. Wenn aber Salpetersäure oxydierend wirkt, so wird sie selbst zu niedrigeren Stickoxyden, wie Stickstoffoxydul (N_2O), Stickstoffoxyd (NO), Stickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid (N_2O_3) und Stickstoffperoxyd (NO_2), reduziert; welche von diesen Oxyden dabei entstehen, ist von äusseren Umständen abhängig: von der Konzentration der Salpetersäure, von der Temperatur, vom Drucke und von der Natur des zu oxydierenden Körpers.

Es liegt die Vermutung nahe, dass in den Bleikammern die Salpetersäure durch den Sauerstoff in Gegenwart von Wasser aus den Stickoxyden regeneriert werde. Dabei käme Stickstoffoxydul nicht in Betracht, weil es, einmal entstanden, keiner weitern Oxydation fähig ist. Hingegen lassen sich die anderen Stickoxyde in Salpetersäure zurückführen. Da Stickstoffoxyd mit Sauerstoff sowohl Stickstofftrioxyd als auch Stickstoffperoxyd zu bilden vermag, so genügt es, hier von der Reaktionsgleichung für die Regenerierung der Salpetersäure aus Stickstoffoxyd allein Notiz zu nehmen:



$$4NO + 3O_2 + 2H_2O = 4NO_3H.$$

Die Salpetersäure würde wieder oxydierend wirken und vom Sauerstoffe in Gegenwart von Wasser aus den niedrigeren Stickoxyden von neuem regeneriert werden, so dass dieselbe nur als Sauerstoffüberträger fungieren würde. Es wäre dann begreiflich, dass die Salpetersäure zwar beim Kammerprozesse nötig ist, aber nicht verbraucht wird, hingegen ein Verbrauch an Sauerstoff stattfindet.

In der That findet man vorstehende Reaktionsgleichung mit der ihr zu Grunde liegenden Anschauung in vielen Lehrbüchern verbreitet.

Allein die oxydierende Wirkung der Salpetersäure auf Schwefeldioxyd und die Regenerierung derselben aus den niedrigeren Stickoxyden sind so träge Reaktionen, dass der Kammerprozess a priori auf denselben nicht beruhen kann.

Die Stickoxyde selbst müssen es nun sein, die den Luftsauerstoff auf das Schwefeldioxyd übertragen. Von denselben können

Stickstoffoxyd (NO), Stickstofftrioxyd (N_2O_3) und Stickstoffperoxyd (NO_2) erfahrungsgemäss Sauerstoff aufnehmen und abgeben.

Welche von den Stickoxyden in den Bleikammern als Sauerstoffüberträger fungieren, lässt sich durch Laboratoriumsversuche allein nicht entscheiden, weil man im Laboratorium die gleichen Umstände, wie sie in den Bleikammern herrschen, schlechterdings nicht herstellen kann, und jeder Chemiker weiss, wie sehr der Verlauf eines chemischen Prozesses von den Umständen abhängig ist.

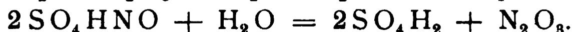
Alle früheren Theorieen von dem Kammerprozesse leiden eben an dem gemeinsamen Fehler, dass sie sich auf verschiedene Laboratoriumsversuche stützen, die für den Kammerprozess nicht massgebend sind. Erst die ausgedehnten Untersuchungen von *Lunge* haben volles Licht über den Kammerprozess verbreitet. *Lunge* wurde in der Schwefelsäurefabrik der Herren *Gebrüder Schnorf* zu Uetikon am Zürichsee ein ganzes Kammersystem von drei Kammern für einige Monate zur Verfügung gestellt. Die seltene Gelegenheit ward auch ganz ausgenutzt. Es wurden alle Faktoren eines normalen und abnormalen Betriebes ermittelt.

Nach den Untersuchungen von *Lunge* findet sich nun in den unter ähnlichen normalen Umständen arbeitenden Kammern nur Stickstofftrioxyd (N_2O_3); denn die Analyse der Kammergase ergab, dass in ähnlich und normal arbeitenden Kammern Stickstoff und Sauerstoff stets im konstanten Gewichtsverhältnisse von 2 N : 3 O miteinander verbunden sind. Das Stickstofftrioxyd (N_2O_3) muss demnach als Sauerstoffüberträger in den Kammern fungieren. Dasselbe nimmt Luftsauerstoff aus den Röstgasen auf, überträgt ihn auf das Schwefeldioxyd (SO_2) und oxydiert es in Gegenwart von Wasser zu Schwefelsäure. Da aber Stickstofftrioxyd erfahrungsgemäss nicht, wie etwa Platin, durch blossen Kontakt wirken kann, so muss zwischen der Aufnahme des Sauerstoffes durch Stickstofftrioxyd und der Oxydation des Schwefeldioxydes (SO_2) zu Schwefelsäure notwendigerweise eine Zwischenphase stattfinden, ein Zwischenprodukt entstehen, wenn auch nur für einen Moment. Um das Zwischenprodukt für die Beobachtung zugänglich zu machen, müsste man dasjenige Reagens eliminieren, welches, ohne ein Oxydationsmittel zu sein, zur Bildung von Schwefelsäurehydrat (SO_4H_2) nötig ist; es ist dies das Wasser. Wenn man aber die Wasserzufuhr ganz abschneidet, so reagieren die Gase, in trockenem Zustande, aufeinander nicht im Sinne der Schwefelsäurefabrikation; wenn dagegen die Wasserzufuhr nur eingeschränkt wird, so bilden sich, wie bekannt, Kammerkrystalle von Nitrosylschwefelsäure (SO_4HNO).

Letztere ist als Schwefelsäure (SO_4H_2) aufzufassen, in der ein Atom Wasserstoff durch die einwertige Gruppe —NO ersetzt ist, welche in der organischen Chemie unter dem Namen «Nitrosogruppe» bekannt ist. Wird nun mehr Wasser zugeführt, so zerfällt die Nitrosylschwefelsäure unter Einwirkung des Wassers in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd:



$$2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_4HNO;$$



$$2SO_4HNO + H_2O = 2SO_4H_2 + N_2O_3.$$

Daher sieht *Lunge* mit vollem Rechte die Nitrosylschwefelsäure als Zwischenprodukt in der Schwefelsäurefabrikation an.

Es ist wichtig, dass auch die Salpetersäure (NO_3H) selbst mit Schwefeldioxyd Nitrosylschwefelsäure zu bilden vermag:

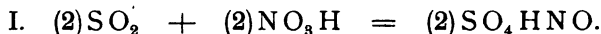


$$SO_2 + NO_3H = SO_4HNO.$$

Aber die Salpetersäue kann nicht, wie das Stickstofftrioxyd, aus der Nitrosylschwefelsäure direkt regeneriert werden.

Auf Grund seiner Untersuchungen an arbeitenden Kammern hat nun *Lunge* eine Theorie des Kammerprozesses aufgestellt, die folgende Umrisse zeigt.

Der Prozess wird eingeleitet, indem die Salpetersäure (NO_3H) mit dem Schwefeldioxyde (SO_2) Nitrosylschwefelsäure bildet:



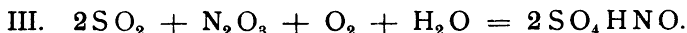
$$\text{I.}\quad (2)SO_2 + (2)NO_3H = (2)SO_4HNO.$$

In Berührung mit dem Wasser zersetzt sich die Nitrosylschwefelsäure (SO_4HNO) sofort in Schwefelsäure (SO_4H_2) und Stickstofftrioxyd (N_2O_3):



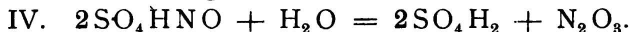
$$\text{II.}\quad 2SO_4HNO + H_2O = 2SO_4H_2 + N_2O_3.$$

Das Stickstofftrioxyd (N_2O_3) überträgt nun den Luftsauersoff (O_2) auf Schwefeldioxyd (SO_2), wobei unter Mitwirkung des Wassers (H_2O) Nitrosylschwefelsäure entsteht:



$$\text{III.}\quad 2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_4HNO.$$

Die Nitrosylschwefelsäure (SO_4HNO) löst sich in der vorher gebildeten Schwefelsäure auf und schwebt wie diese in den Kammern in Form eines feinen Nebels, der mit dem Wassernebel daselbst im Sinne der II. Gleichung in Reaktion tritt:



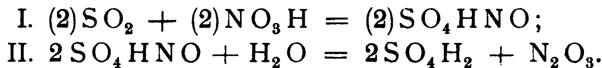
$$\text{IV.}\quad 2SO_4HNO + H_2O = 2SO_4H_2 + N_2O_3.$$

Das so entstandene Stickstofftrioxyd (N_2O_3) tritt wieder als Sauerstoffüberträger auf und es entsteht ein Kreisprozess, der sich im Sinne der III. und IV. Reaktionsgleichung wiederholt, so lange der Betrieb normal unterhalten wird.

Da das Stickstofftrioxyd (N_2O_3) beim Kreisprozesse regeneriert wird, so müsste man eigentlich nur zur Einleitung des Prozesses Salpetersäure (NO_3H) in die Kammern einführen. Wie bei jedem Kreisprozesse, so findet auch beim Kammerprozesse in praxi ein Verlust an der den Kreisprozess durchlaufenden Substanz statt. Da der Kammerprozess hoch entwickelt ist, so ist dieser Verlust gering, aber es findet eben ein Verlust statt. Man muss daher zur Deckung dieses Verlustes ununterbrochen etwas Salpetersäure zuführen. Die Salpetersäure dient also zur Einleitung des Kammerprozesses und zum Ersatze des Verlustes an Stickstofftrioxyd.

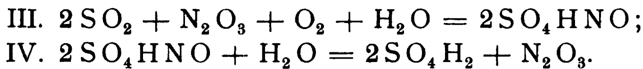
Der gesamte Kammerprozess gestaltet sich demnach folgendermassen:

Einleitung des Kammerprozesses:



I. $(2)SO_2 + (2)NO_3H = (2)SO_4HNO;$
II. $2SO_4HNO + H_2O = 2SO_4H_2 + N_2O_3.$

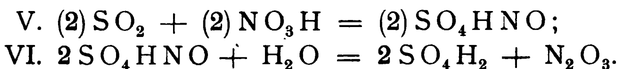
Kammerprozess:



III. $2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_4HNO;$
IV. $2SO_4HNO + H_2O = 2SO_4H_2 + N_2O_3.$

Nebenreaktion

zum Ersatze des Verlustes an Stickstofftrioxyd:



V. $(2)SO_2 + (2)NO_3H = (2)SO_4HNO;$
VI. $2SO_4HNO + H_2O = 2SO_4H_2 + N_2O_3.$

Die Einleitung des Kammerprozesses und die Nebenreaktion zum Ersatze des Verlustes an Stickstofftrioxyd stimmen in ihren Reaktionsgleichungen I, II und V, VI ganz überein.

Chemischer Vorgang in den Türmen.

Da die Kammern mit einem gewissen Ueberschuss an Wasser arbeiten müssen, so ist die Kammersäure stets verdünnt und enthält nur ca. 65 % Schwefelsäure (SO_4H_2). Für manche Zwecke reicht diese Säure aus, so für die Fabrikation von Superphosphat, künstlichem Dünger, und Aluminiumsulfat; da wird die Kammersäure direkt verwendet. In den meisten Fällen braucht man aber eine stärkere Säure, so in der Farben-, Sprengstoff- und Sodafabrikation. Für solche Zwecke muss die Kammersäure konzentriert werden. Das geschieht zunächst bis zu einem gewissen Grade im Glover-Turme (Fig. 22 u. 23, *C*).

Die zur Konzentration bestimmte Kammersäure wird aus der ersten Kammer in eines der bleiernen Reservoirs (Fig. 22 u. 23, *III*) abfliessen gelassen. Aus dem Reservoir gelangt die Säure bei geöffnetem Bodenventil in einen der zwischen den Reservoirs sich befindenden Bleizylinder (Fig. 22), die oben bis zur Mündung der Reservoirs und unten etwas tiefer als diese gehen. Aus dem Zylinder fliesst die Säure bei gleichzeitig geöffnetem Bodenventil in einen der gusseisernen Druckkessel (Fig. 22 u. 23, *KK*) durch das mittlere Abflussrohr. Wenn die Säure im betreffenden Reservoir und Zylinder gleich hoch steht, so ist der Druckkessel gefüllt. Man schliesst nun die Bodenventile im Reservoir und Zylinder und setzt den Druckkessel durch das seitliche Druckrohr in Verbindung mit einer Kompressionspumpe (Fig. 23, *M*), die von einer Dampfmaschine mit Hochdruck (Fig. 23, *LL'*) betrieben wird. Den Dampf darf man nicht direkt auf die Säure wirken lassen, weil er dieselbe verdünnen und erhitzen würde. Die aus der Kompressionspumpe in den Druckkessel eintretende komprimierte Luft übt einen Druck auf die Säure daselbst aus und bringt sie zum Steigen im seitlichen Steigrohre, das von der tiefsten Ausbuchtung des Druckkessels in die eine Abteilung des bleiernen oder überbleiten Säurebehälters auf den Glover-Turm führt. Aus dem Säurebehälter gelangt die Säure in den Säureverteiler. Der Zufluss und Abfluss der Säure kann durch automatisch wirkende Vorrichtungen reguliert werden.

Nach *Lunge* wird der Abdampf der Hochdruckmaschine in die Kammern zur Speisung derselben mit Wasser geleitet, wodurch die Kosten des Pumpens zum grossen Teil gedeckt werden.

Vom Säureverteiler führen viele bleierne Verteilungsröhren nach der Turmdecke (Fig. 22, *C*), aus denen die Säure in eben so vielen Strahlen dem Glover-Turme zufliesst. Jeder einzelne Strahl teilt sich an dem Füllmaterial des Glover-Turms wieder in viele Strahlen. Der herunterrieselnden Säure strömen die heissen Röstgase mit einer Temperatur von 300—400° entgegen. Dieselben bringen einen grossen Teil des in der Kammersäure enthaltenen Wassers zum Verdampfen. Dabei werden die Röstgase abgekühlt und die Säure konzentriert. Der Wasserdampf gelangt mit dem Gasstrome in die Kammern und dient ebenfalls zur Speisung der letzteren mit Wasser.

Die Gloversäure dient zum Teil zur Speisung des Gay-Lussac-Turms (Fig. 22 u. 23, *GH*) mit konzentrierter Schwefelsäure; dieselbe muss aber vorher abgekühlt werden. Zu diesem Zwecke fliesst die Säure aus dem Schiffe des Glover-Turms durch die Ablaufschnauze in den bleiernen Kühler (Fig. 22 u. 23, *f*). In demselben

umspült die Säure ein bleiernes Schlangenrohr, welches mit kaltem Wasser gespeist wird. Aus dem Kühler gelangt die Säure in eines der Reservoirs (Fig. 22 u. 23, *III*), aus dem sie in den Säurebehälter auf den Gay-Lussac-Turm genau auf dieselbe Weise gepumpt wird, wie die Kammersäure in den Säurebehälter des Glover-Turms. Wie beim Glover-Turme die Kammersäure, so gelangt bei dem Gay-Lussac-Turme die Gloversäure aus dem Säurebehälter in den Säureverteiler und aus letzterem durch die Verteilungsröhren in das Innere des Turms. An der Turmfüllung bricht sich jeder Säurestrahl in viele Strahlen, denen die Austrittsgase aus den Kammern entgegenströmen.

Die Austrittsgase führen Stickstofftrioxyd und Sauerstoff mit, weil die Kammern mit einem gewissen Ueberschusse an beiden arbeiten müssen, damit möglichst alles Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydiert wird. Man darf das Stickstofftrioxyd nicht in die Luft entweichen lassen und zwar aus doppelten Gründen: 1. würde es die Umgebung belästigen und schädigen; 2. würde es einen Verlust an Salpeter resp. Salpetersäure nach sich ziehen. Das Stickstofftrioxyd muss daher zurückgehalten und in den Prozess wieder eingeführt werden. Das geschieht im Glover-Turme.

Nach den Untersuchungen von *Lunge* und *Winkler* wird Stickstofftrioxyd von starker Schwefelsäure leicht absorbiert unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure; da im Gay-Lussac-Turme konzentrierte Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd einander entgegenströmen, so wird daselbst das Stickstofftrioxyd (N_2O_3) von der Schwefelsäure (SO_4H_2) unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure (SO_4HNO) gebunden:



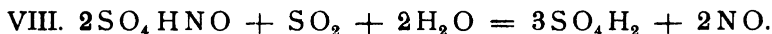
$$\text{VII.}\quad 2SO_4H_2 + N_2O_3 = 2SO_4HNO + H_2O.$$

Die Schwefelsäure wird also im Gay-Lussac-Turme nitriert. Auf diese Weise entsteht die Gay-Lussac-Säure, die eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle) in Schwefelsäure ist und *Nitrose* heisst.

Die Nitrose wird am Fusse des Gay-Lussac-Turms in eines der Reservoirs (Fig. 22 u. 23, *III*) abfliessen gelassen und auf dieselbe Weise wie die Kammersäure in die andere Abteilung des Säurebehälters auf den Glover-Turm (Fig. 22, *C*) gehoben.

Aus dem Säurebehälter fliesst die Nitrose zugleich mit der Kammersäure in einem kontinuierlichen, vielfach verzweigten Strome den Röstgasen im Glover-Turme entgegen.

Nach den Untersuchungen von *Sorel* zersetzt Schwefeldioxyd (SO_2) Nitrose von dem spez. Gew. und der Temperatur des Säuregemisches im Glover-Turme, wobei Schwefelsäure (SO_4H_2) und Stickstoffoxyd (NO) entsteht; da im Glover-Turme Nitrose und Schwefeldioxyd einander entgegenströmen, so findet hierselbst der gleiche Prozess statt:



$$\text{VIII.}\quad 2SO_4HNO + SO_2 + 2H_2O = 3SO_4H_2 + 2NO.$$

Im Glover-Turme wird die Nitrose denitriert und Wasser gebunden. Wie aus der VIII. Reaktionsgleichung zu ersehen, entstehen bei der Denitrierung aus je 2 Molecülen Nitrosylschwefelsäure unter Mitwirkung von Schwefeldioxyd und Wasser je 3 Molecüle Schwefelsäure. Das allein reicht aber nicht aus, um die grossen Quantitäten Schwefelsäure zu erklären, die sich im Glover-Turme neu bilden. Denn nach den Untersuchungen von *Scheurer-Kestner* erhält man am Fusse des Glover-Turms viel mehr Säure, als vom Säurebehälter in denselben einströmt, und zwar beträgt der Ueberschuss ca. 17—19 % von der ganzen in den Kammern produzierten Säure. Zur Erklärung dieser Thatsache muss ein weiteres Faktum herangezogen werden.

Nach den Untersuchungen von *Lunge* und *Winkler* bildet nämlich ein Gemenge von Stickstoffoxyd (NO) und Schwefeldioxyd (SO_2) in Gegenwart von Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O) Nitrosylschwefelsäure (SO_4HNO); da alle diese Bedingungen hauptsächlich im obern Teile des Glover-Turms erfüllt sind (siehe auch VIII. Reaktionsgleichung), tritt daselbst die gleiche Reaktion ein:



$$\text{IX.}\quad 2NO + 3O + 2SO_2 + H_2O = 2SO_4HNO.$$

Die so entstandene Nitrosylschwefelsäure gelangt in den untern Teil des Glover-Turms, wo dieselbe denitriert und Schwefelsäure von neuem gebildet wird:



$$\text{X.}\quad 2SO_4HNO + SO_2 + 2H_2O = 3SO_4H_2 + 2NO.$$

Das frei gewordene Stickstoffoxyd steigt in den obern Teil des Turms, wo der Kreisprozess im Sinne der Reaktionsgleichungen IX u. X von neuem beginnt, bei dem Stickstoffoxyd als Sauerstoffüberträger fungiert.

Bei der Besprechung des Kammerprozesses wurde hervorgehoben, dass nach den bekannten Untersuchungen von *Lunge* in ähnlich arbeitenden Kammern sich nur Stickstofftrioxyd vorfindet. Unter ähnlichen Umständen arbeiten die Kammern von der zweiten

an. Nach denselben Untersuchungen von *Lunge* enthält die erste Kammer ein Gemenge von Stickstoffoxyd und Stickstofftrioxyd. Es ist dies ganz begreiflich. Denn die erste Kammer steht zwischen dem Glover-Turm und der zweiten Kammer. Im vordern Teile der ersten Kammer herrschen, was Temperatur, Stärke der Säure und Reichtum der Röstgase betrifft, ähnliche Umstände wie im obern Teile des Glover-Turms. Dagegen kommen die Umstände im hintern Teile der ersten Kammer näher denen in den anderen Kammern.

Der Gay-Lussac-Turm ist ausschliesslich ein Absorptions- oder Nitrierungsturm; in ihm wird das aus den Kammern entweichende Stickstofftrioxyd durch konzentrierte Schwefelsäure absorbiert, wobei letztere nitriert, in Nitrosylschwefelsäure übergeführt wird (VII. Reaktionsgleichung).

Die Funktionen des Glover-Turms sind mannigfacher Natur. Er ist ein Denitrierungsturm, in welchem die Nitrose denitriert wird. (VIII. Reaktionsgleichung). Derselbe ist ein Konzentrationsturm, in welchem die Kammersäure konzentriert wird, 1. indem in ihm Schwefelsäure neu gebildet wird (VIII.—X. Reaktionsgleichung); 2. indem in ihm bei allen diesen Reaktionen Wasser gebunden wird (VIII.—X. Gleichung); 3. indem in ihm, durch die heissen Röstgase, Wasser zum Verdampfen kommt. Endlich dient der Glover-Turm als Kühlapparat für die Röstgase, die sich in ihm auf eine den Bleikammern zuträgliche Temperatur von 50—60° abkühlen. Die Gloversäure selbst kommt am Fusse des Turms mit einer Temperatur von 120—130° an und enthält 78—82% Schwefelsäure.

Neben dem Hauptkreisprozesse in den Kammern finden noch Nebenkreisprozesse statt: ein (unvollkommener) Kreisprozess zwischen dem Glover-, und Gay-Lussac-Turm, wobei Schwefelsäure den Kreisprozess durchläuft; ein anderer Kreisprozess im Glover-Turm selbst, wobei Stickstoffoxyd den Kreisprozess durchmacht. In Fig. 25 ist versucht, ein graphisches Bild von diesen Kreisprozessen zu geben, wozu die Lemniskate (Schleiflinie) am geeignetsten schien.

Die Kurvenzweige 1 und 2 stellen im Sinne der Pfeile die Nebenreaktion zur Einleitung des Kammerprozesses und zum Ersatze des Verlustes an Stickstofftrioxyd (I. u. II. resp. V. u. VI. Gleichung) dar, wobei $N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2\,NO_3H$ zu setzen ist. Dieselben Kurvenzweige zeigen im Sinne der gleichen Pfeile direkt den in den Kammern stattfindenden Kreisprozess (III.—IV. Gleichung). Die Kurvenzweige 2 und 4 veranschaulichen im Sinne der inneren Pfeile den (unvollkommenen) Kreisprozess zwischen dem Gay-Lussac- und

dem Glover-Turm (VII. u. VIII. Gleichung). Die Kurvenzweige 3 und 4 beschreiben im Sinne der äusseren Pfeile den Kreisprozess, der im Glover-Turm vor sich geht (IX. u. X. Gleichung).

Alle diese Prozesse sind teils im Betriebe selbst, teils an ähnlichen Vorgängen in Laboratorien beobachtet worden, so dass die Theorie von der Schwefelsäurefabrikation zu den best begründeten Theorieen gehört. Wenn gleichwohl viele Autoren noch immer die verschiedenen älteren Theorieen bringen, so lässt sich das chemisch nicht rechtfertigen und physikalisch nur auf Grund des Beharrungsvermögens erklären.

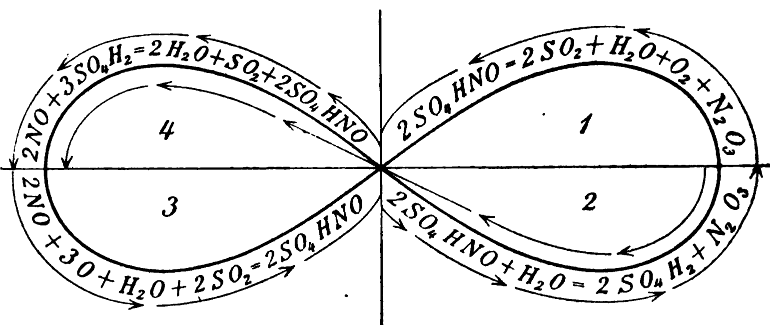


Fig. 25. Graphische Darstellung der Schwefelsäurefabrikation.

Lunge's Platten-Turm.

(Patentinhaber: Lunge und Rohrmann.)

Obwohl die Schwefelsäurefabrikation hoch entwickelt ist, so lassen doch gerade die Hauptapparate immer noch etwas zu wünschen übrig.

Die Kammern sind grosse Räume, in denen die Gase und Dämpfe sich um so schwieriger mischen, als sie auf ihrem Wege gar keinen Anprall- und Kondensationsflächen begegnen.

Der Gay-Lussac-Turm enthält zwar Anprallkörperchen: die Coaks, aber es kommen nur deren Oberflächen zur Wirkung, während der von ihnen eingenommene Raum nicht ausgenutzt wird.

Beim Glover-Turme herrscht im untern Teile, der mit massiven Ziegeln gefüllt ist, der gleiche Uebelstand, wie beim Gay-Lussac-Turme. Im obern Teile kommen zwar die Hohlräume der Boeing'schen Zylinder zur Wirkung, aber dieselben sind noch immer relativ zu gross, um eine vollkommene Mischung der aufeinander wirkenden

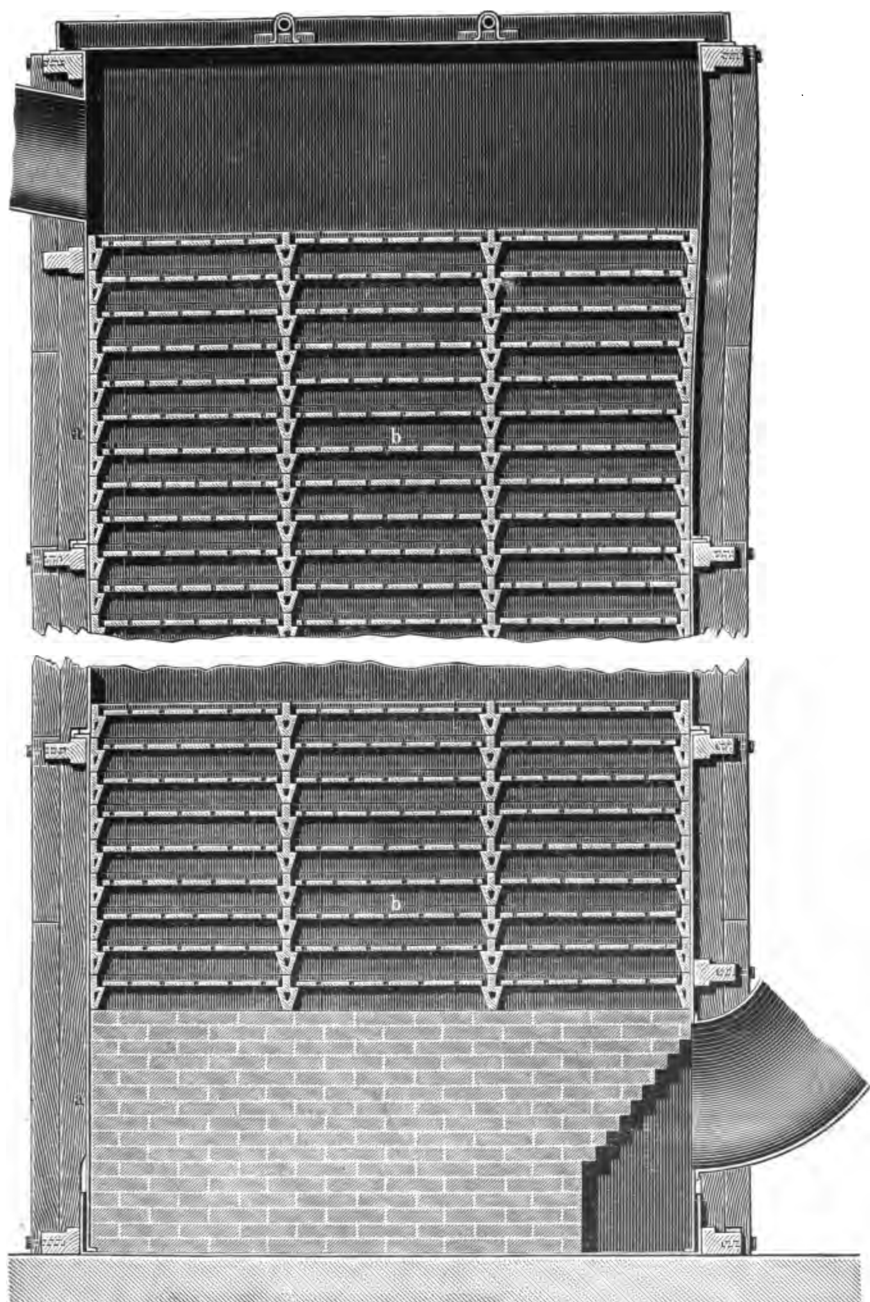


Fig. 26. Lunge's Plattenturm.

Körper zu sichern; das Gleiche gilt von den Gaskanälen zwischen den Coaks im Gay-Lussac-Turme.

Lunge differentiiert den Raum, zerlegt ihn in unendlich viele unendlich kleine Räume und Flächen *) und erreicht dadurch eine Mischung der aufeinander wirkenden Körper, wie sie vollkommener gar nicht gedacht werden kann.

Lunge's Platten-Turm (Fig. 26) besteht aus einem Bleimantel (*a*), gewöhnlich von viereckigem Querschnitte. Die Eigentümlichkeit der Erfindung liegt im Kern der Sache, in der Füllung des Turms. Wie der Name andeutet, ist der Turm mit Platten (*bb*) gefüllt. Die Thonplatten (Fig. 27) sind quadratisch und auf der

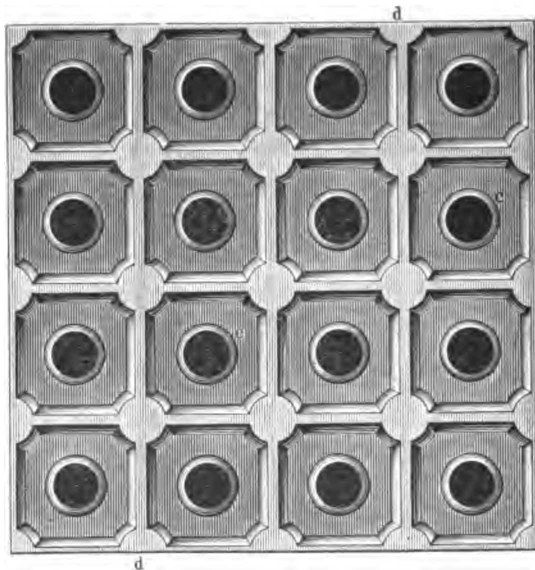


Fig. 27. Eine Platte des Lunge-Turms.

einen Seite karriert (*dd*). Jede Platte hat eine Oberfläche von 60 × 60 cm, die in ca. 1000 quadratische Felder (*cc*) eingeteilt ist. Inmitten eines jeden Feldes befindet sich ein kreisrundes Loch von 8 mm Durchmesser mit aufstehendem Rande, der von den Rändern des Feldes selbst um einige wenige Millimeter überragt wird. Jede Platte ruht auf 4 horizontalen Thonleisten, die von thönernen Vertikalständern getragen werden. Letztere können so eingerichtet

*) Es ist nur bildlich und nicht mathematisch zu nehmen.

werden, dass sie zugleich die Auskleidung des Turms zum Schutze des Bleimantels gegen Säuren und Hitze bilden. Die Felder der aufeinander folgenden Platten sind so versetzt, dass die Löcher jeder höhern Platte über den Feldecken der nächsttiefern Platte zu stehen kommen. Die mittlere Entfernung zweier Platten beträgt ca. 15 cm. Man kann auch mehrere Säulen von Platten mit gemeinsamen Leisten und Ständern innerhalb desselben Turms aufstellen. Die Anzahl der Säulen und Platten richtet sich ganz nach dem praktischen Bedürfnisse.

Der Platten-Turm kann die Funktionen einer Kammer, eines Glover-Turms oder auch eines Gay-Lussac-Turms ausüben. Er entwickelt im Betriebe viel Wärme, die sowohl für den Turm selbst als auch für die Reaktionen in demselben schädlich wäre; um diese Wärme nicht allein unschädlich, sondern sogar nützlich zu machen, müssen die Platten von oben mit einer kühlenden Flüssigkeit berieselt werden. Je nach den Funktionen des Platten-Turms wird derselbe mit Wasser, schwacher Kammersäure oder Gloversäure berieselt.

Die Flüssigkeit fällt durch die Löcher jeder Platte auf die Feldecken der nächsttiefern Platte. Jeder Tropfen verteilt sich auf die benachbarten Felder daselbst. Dieselben überfüllen sich und die Flüssigkeit läuft in ihnen über und tropft durch die Löcher herunter. Es entsteht so in jedem Felde eine dünne Flüssigkeitsschicht, die sich beständig erneuert. Der Gasstrom tritt unten ein und teilt sich schon an der ersten Platte in ca. 1000 Ströme. Jeder dieser Ströme verzweigt sich wieder, indem er auf eine Feldecke der nächsthöhern Platte stösst; dies wiederholt sich an jeder höhern Platte.

Die Gasströme müssen sich in den engen Löchern durch die Flüssigkeitstropfen hindurchzwängen und kommen in innigste Berührung mit der Flüssigkeit; kaum aus den Löchern herausgetreten, werden sie bei ihrer Ausbreitung von der Flüssigkeit in den Feldern benetzt und beim Aufsteigen von Flüssigkeitstropfen durchsetzt.

Dass auf diese Weise die Gase nicht allein mit der Flüssigkeit, sondern auch unter sich selbst immer von neuem vermischt werden, ist selbstverständlich. Je feiner aber die Verteilung, um so leichter die Reaktion. Daher kommt es, dass die Leistungen des Platten-Turms die Leistungen der anderen Hauptapparate bei gleichen Funktionen vielfach übertreffen. Der Platten-Turm gestattet, viel an Raum zu sparen oder aber in dem gleichen Raume die Produktion an Schwefelsäure zu steigern.

Die Konzentration der Kammersäure.

Die Kammersäure wird in Bleigefässen bis auf 78—82 % konzentriert. Bis zu dieser Stärke gelangt man auch im Glover-Turm, aber die Gloversäure ist von der Auskleidung und Füllung des Turms verunreinigt. Für manche technische Zwecke kann die Gloversäure benutzt werden, so zur Speisung des Gay-Lussac-Turms und in Sodafabriken zur Darstellung von Glaubersalz (SO_4Na_2). Für andere Zwecke wird die Kammersäure in Bleipfannen konzentriert und zwar entweder auf den Pyritöfen oder durch eine besondere Feuerung. Ueber 82 % hinaus kann man in Bleigefässen nicht gehen, weil dazu Temperaturen notwendig sind, bei denen das Blei von der Schwefelsäure stark angegriffen wird und zu erweichen anfängt. Die weitere Konzentration geschieht in Glas- oder Platinretorten.

In Glasretorten kann man die Säure bis auf 92—93 % konzentrieren. Ueber 93 % hinaus kann man bei Glasretorten nicht gehen, weil dazu Temperaturen nötig sind, bei denen es gefährlich wäre, die verdünnte Säure in die Retorten einfliessen zu lassen.

Die Platinretorten erhalten innen einen Goldüberzug, der sie widerstandsfähiger gegen heisse Säure macht. In denselben kann man die Säure bis auf 93—96 % konzentrieren; über diesen Punkt hinaus würde das Platin von der Säure stark angegriffen werden.

Die letzte Konzentration bis auf 97—98 % wird in gusseisernen Gefässen ausgeführt. Zur Speisung derselben muss konzentrierte Säure, wie sie aus den Platinretorten herauskommt, angewendet werden, weil Gusseisen von heisser konzentrierter Säure unter 95 % stark angegriffen wird.

Wasserfreie Schwefelsäure erhält man nach *Lunge* durch Ausfrieren möglichst starker Schwefelsäure. Als Kältemittel benutzt man eine konzentrierte Lösung von Chlorcalcium, die mittelst einer Kälteerzeugungsmaschine auf — 20° erhalten wird. Die Schwefelsäurekrystalle werden durch Zentrifugen von adhärierender Flüssigkeit befreit und nachher in nahezu wasserfreie Schwefelsäure umgeschmolzen. — Ganz wasserfreie Schwefelsäure giebt es wohl nicht, weil Schwefelsäure sehr hygroskopisch ist, worauf ihre Anwendung zum Trocknen von Gasen beruht.

Eigenschaften.

Die Schwefelsäure (SO_4H_2) bildet in reinem Zustande eine farblose, ölige Flüssigkeit, die bei 15° das spez. Gew. 1,8384 hat.

Sie erstarrt nahe unter 0° zu grossen Krystallblättern, die bei 10,5° schmelzen und die Erscheinung der Ueberschmelzung in hohem Grade zeigen. Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich die Schwefelsäure gut; beim Erhitzen fängt sie bei ca. 30—40° zu rauchen an, indem sich durch Dissociation Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid (SO_3) bilden:



$$SO_4H_2 = SO_3 + H_2O.$$

Die Dissociation schreitet mit der Temperatur fort. Bei 290° fängt die Säure zu sieden an; der Siedepunkt steigt infolge der Dissociation bis auf 338°. Beim Dampfe ist die Dissociation eine vollständige, wie dies sich aus der bei 440° bestimmten Dampfdichte ergiebt. Bei noch höherer Temperatur, etwa bei Rotglut, zerfällt die Schwefelsäure (SO_4H_2) in Schwefeldioxyd (SO_2), Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O):



$$2\,SO_4H_2 = 2\,SO_2 + O_2 + 2\,H_2O.$$

Die Schwefelsäure ist die stärkste Säure, die als solche die anderen Säuren aus ihren Salzen zu verdrängen vermag (I. T. S. 33), soweit dies sich mit den Löslichkeitsverhältnissen verträgt (I. T. S. 39 u. 65). Daraus folgt implicite, dass die Schwefelsäure eine grosse Affinität zu Metallen hat. Sie verhält sich gegen die Metalle verschieden. Diejenigen Metalle, die sich in verdünnter Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur lösen, machen aus ihr Wasserstoff frei; z. B.:

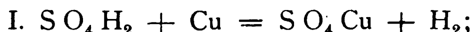


$$SO_4H_2 + Zn = SO_4Zn + H_2.$$

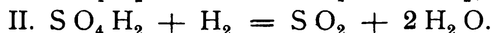


$$SO_4H_2 + Fe = SO_4Fe + H_2.$$

Diejenigen Metalle, die sich in heisser konzentrierter Schwefelsäure lösen, machen aus ihr Schwefligsäureanhydrid (SO_2) frei, indem der Wasserstoff in statu nascendi, im Entstehungszustande (I. T. S. 90), die überschüssige Schwefelsäure reduziert; dahin gehören Kupfer, Silber, Quecksilber, Zinn, Blei und Wismuth, z. B.:

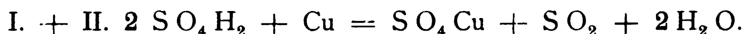


$$\text{I. } SO_4H_2 + Cu = SO_4Cu + H_2;$$



$$\text{II. } SO_4H_2 + H_2 = SO_2 + 2\,H_2O.$$

Man kann auch beide Reaktionen in einer Gleichung ausdrücken:



$$\text{I. + II. } 2\,SO_4H_2 + Cu = SO_4Cu + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Mit Wasser mischt sich die Schwefelsäure unter Volumenkontraktion und starker Wärmeentwicklung. Man führt das auf die Bildung von verschiedenen Hydraten (I. T. S. 59) zurück, von denen eines von der Formel $SO_4H_2 + H_2O$ näher bekannt ist.

Dasselbe entsteht, wenn man etwa 80-prozentige Säure durch Kälte auskrystallisieren lässt; es bildet grosse prismatische Krystalle, die bei 8° schmelzen und die Erscheinung der Ueberschmelzung zeigen. Man nimmt noch ein zweites Hydrat von der Formel $SO_4H_2 + 2H_2O$ an, welche dem Maximum der Volumenkontraktion entspricht, das bei einer Säure von der Stärke = 73,14 % eintritt. *Englische Schwefelsäure* ist eine Flüssigkeit von sehr wechselnder Konzentration vom Grade der in Glas- oder Platinretorten konzentrierten bis zum Grade von der in gusseisernen Gefässen konzentrierten Säure; sie enthält 92—98 % Schwefelsäure und hat das spez. Gew. 1,830—1,841 bei 15°.

Konzentrierte Schwefelsäure besitzt eine so grosse Affinität zu Wasser, dass sie die meisten organischen Substanzen verkohlt, indem sie ihnen die Elemente für die Wasserbildung entzieht. Daher ist sie bisweilen braun von verkohltem organischen Staube. Aus dem gleichen Grunde zerstört sie die Haut und ist giftig.

Die Verpackung und Versendung der Schwefelsäure erfolgt in Korbflaschen oder in eisernen Kesselwagen.

Vorkommen.

Schwefelsäure (SO_4H_2) kommt nirgends in der Natur in Mengen vor, die der Berücksichtigung wert wären, hingegen sind ihre Salze ausserordentlich verbreitet.

Die Verwendung

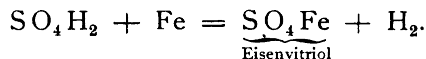
der Schwefelsäure (SO_4H_2) ist eine so vielseitige, dass es unmöglich wäre, alle Fälle hier aufzuzählen, in denen sie verwendet wird, so zur Darstellung der anderen Säuren (I. T. S. 33), zur Fabrikation von Soda, Pottasche, künstlichem Dünger, Alaun, Farb- und Sprengstoffen etc. etc.

Die Schwefelsäure fand hier eine so ausführliche Besprechung wie keine andere Substanz, weil sie ausserordentlich wichtig ist; spielt doch die Schwefelsäure unter den Verbindungen eine ähnliche Rolle wie etwa das Eisen unter den Elementen.

Sulfate

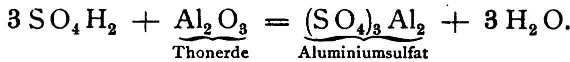
heissen die Salze der Schwefelsäure. Dieselben werden nach folgenden allgemeinen Methoden dargestellt:

a) Durch Einwirkung von Schwefelsäure (SO_4H_2) auf Metalle, z. B.:

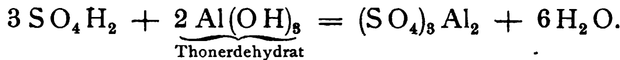


$$SO_4H_2 + Fe = \underbrace{SO_4Fe}_{\text{Eisenvitriol}} + H_2.$$

b) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Basen (II. T. S. 11), z. B.:

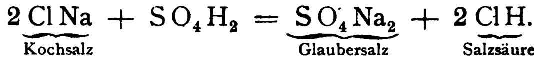


$$3\,SO_4H_2 + \underbrace{Al_2O_3}_{\text{Thonerde}} = \underbrace{(SO_4)_3Al_2}_{\text{Aluminiumsulfat}} + 3\,H_2O.$$



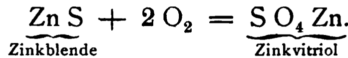
$$3\,SO_4H_2 + \underbrace{2\,Al(OH)_3}_{\text{Thonerdehydrat}} = (SO_4)_3Al_2 + 6\,H_2O.$$

c) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Salze schwächerer Säuren, z. B.:



$$2\,\underbrace{ClNa}_{\text{Kochsalz}} + SO_4H_2 = \underbrace{SO_4Na_2}_{\text{Glaubersalz}} + 2\,\underbrace{ClH}_{\text{Salzsäure}}.$$

d) Durch gelindes Rösten von Metallsulfiden, z. B.:



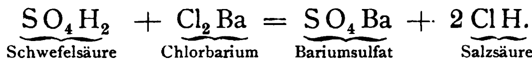
$$\underbrace{ZnS}_{\text{Zinkblende}} + 2\,O_2 = \underbrace{SO_4Zn}_{\text{Zinkvitriol}}.$$

Die wichtigsten Salze der Schwefelsäure:

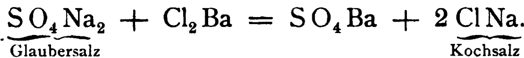
Glaubersalz SO_4Na_2, Kaliumsulfat SO_4K_2, Ammoniumsulfat $SO_4(NH_4)_2$, Kupfervitriol SO_4Cu, Bittersalz SO_4Mg, Gips SO_4Ca, Schwerspat SO_4Ba, Zinkvitriol SO_4Zn, Aluminiumsulfat $(SO_4)_3Al_2$, Alaun $(SO_4)_3Al_2 \cdot SO_4K_2 + 24\,H_2O$ oder $(SO_4)_2AlK + 12\,H_2O$ (Doppelsalz), Eisenvitriol SO_4Fe etc.

Ein Reagens auf Schwefelsäure *)

und deren Salze ist eine Lösung von Chlorbarium, welches in einer Lösung von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen einen weissen Niederschlag von Bariumsulfat erzeugt:

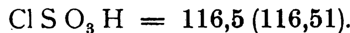


$$\underbrace{SO_4H_2}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{Cl_2Ba}_{\text{Chlorbarium}} = \underbrace{SO_4Ba}_{\text{Bariumsulfat}} + 2\,\underbrace{ClH}_{\text{Salzsäure}}.$$



$$\underbrace{SO_4Na_2}_{\text{Glaubersalz}} + Cl_2Ba = SO_4Ba + 2\,\underbrace{ClNa}_{\text{Kochsalz}}.$$

* F. Chlorsulfonsäure.



$$ClSO_3H = 116{,}5\ (116{,}51).$$



$$\begin{matrix} O= & & —OH \\ & S & \\ O= & & —Cl. \end{matrix}$$

*) Reaktionen zum Nachweise von gewissen Substanzen gehören samt und sonders in die analytische Chemie und werden nur insofern berücksichtigt, als sie hier leicht verständlich und von allgemeinem Interesse erscheinen.

Darstellung.

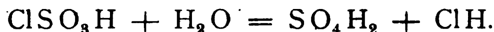
Chlorsulfonsäure ($ClSO_3H$) ist das erste Chlorid der Schwefelsäure (SO_4H_2) und wird nach der allgemeinen Methode dargestellt, wie Säurechloride dargestellt werden (II. T. S. 52), nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (Cl_5P) auf Schwefelsäure:



$$SO_4H_2 + Cl_5P = ClSO_3H + POCl_3 + ClH.$$

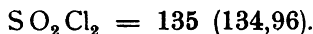
Eigenschaften.

Chlorsulfonsäure ($ClSO_3H$) ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruche; sie hat das spez. Gew. 1,785 und siedet bei 158°. Wie jedes Säurechlorid, so giebt auch Chlorsulfonsäure mit Wasser (H_2O) die zugehörige Säure, Schwefelsäure SO_4H_2, und Salzsäure (ClH):

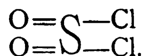


$$ClSO_3H + H_2O = SO_4H_2 + ClH.$$

* G. **Sulfurylchlorid.**



$$SO_2Cl_2 = 135\ (134{,}96).$$



$$\begin{matrix} O= & & -Cl \\ & S & \\ O= & & -Cl. \end{matrix}$$

Darstellung.

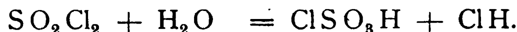
Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) ist das zweite Chlorid der Schwefelsäure (SO_4H_2) und entsteht, wenn man deren erstes Chlorid, die Chlorsulfonsäure ($ClSO_3H$) in einer zugeschmolzenen Glasröhre während einiger Stunden auf 180° erhitzt:



$$2\,ClSO_3H = SO_4H_2 + SO_2Cl_2.$$

Eigenschaften.

Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruche; es hat bei 20° das spez. Gew. 1,667 und siedet bei ca. 70°. Mit wenig Wasser (H_2O) bildet es Chlorsulfonsäure ($ClSO_3H$) und Salzsäure (ClH), mit mehr Wasser Schwefelsäure (SO_4H_2) und Salzsäure:



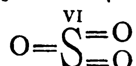
$$SO_2Cl_2 + H_2O = ClSO_3H + ClH.$$



$$SO_2Cl_2 + 2\,H_2O = SO_4H_2 + 2\,ClH.$$

H. Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid.

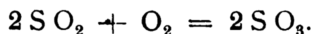
$SO_3 = 80\ (80{,}06).$



Darstellung.

a) Schwefeltrioxyd wird durch Synthese aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff dargestellt, die sich unter dem Einflusse von gewissen Kontaktsubstanzen (I. T. S. 42) bei höheren Temperaturen zu Schwefeltrioxyd vereinigen. Man geht dabei von den Röstgasen aus, die beim Rösten von Metallsulfiden entstehen (II. T. S. 45 u. 55) und sowohl Schwefeldioxyd als auch Sauerstoff enthalten. Als Kontaktsubstanzen kann man Platin oder die Oxyde des Eisens, Kobalts, Mangans, Chroms und Kupfers in fein verteiltem Zustande anwenden. Am besten eignet sich hiezu platinierter Asbest, der folgendermassen präpariert wird. Man nimmt weichen, wolligen Asbest, taucht ihn zuerst in eine konzentrierte Lösung von Platinchlorid Cl_4Pt, dann in eine solche von Salmiak $ClNH_4$ (I. T. S. 84 u. 85), wobei sich Platinammoniumchlorid $PtCl_6(NH_4)_2$ auf den Asbestfasern niederschlägt. Zuletzt wird der Asbest getrocknet und geglüht; dabei zersetzt sich das Platinammoniumchlorid, die gasigen Bestandteile verflüchtigen sich und das Platin bleibt in fein verteiltem Zustande auf den Asbestfasern zurück.

Um nun Schwefeltrioxyd aus den Röstgasen zu gewinnen, müssen dieselben vorher getrocknet werden. Zu diesem Zwecke werden sie durch ein System von Bleiröhren mit Luft- oder Wasserkühlung geleitet, in denen der Wasserdampf sich zum grossen Teile kondensiert. Zur vollständigen Trocknung werden die Röstgase aus dem Bleikühler noch in einen Coaks-Turm (II. T. S. 64) von unten geleitet, wo ihnen von oben konzentrierte Schwefelsäure (SO_4H_2) entgegenströmt, die den Rest des Wasserdampfes absorbiert. Aus dem Trockenturm werden die Gase in gusseiserne Retorten geleitet, die auf Rotglut erhitzt sind. In den Retorten befindet sich platinierter Asbest. Zur bessern Verteilung kann man die Retorten mit Drahtnetzen füllen, auf denen der platinierte Asbest ausgebreitet ist. Unter der Kontaktwirkung des glühenden Platins vereinigt sich das Schwefeldioxyd (SO_2) mit dem Sauerstoffe (O_2) zu Schwefeltrioxyd (SO_3):



$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3.$$

* b) Nach *Winkler* leitet man konzentrierte Schwefelsäure (SO_4H_2) in thönerne Retorten, die mit Quarz- und Chamotte-Stücken, Tigelscherben oder dergleichen gefüllt und auf starke Glut erhitzt sind, wobei dieselbe in Schwefeldioxyd (SO_2), Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O) zerfällt (II. T. S. 81):



$$2\,SO_4H_2 = 2\,SO_2 + O_2 + 2\,H_2O.$$

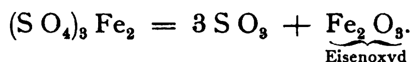
Das Schwefeldioxyd und der Sauerstoff werden hier genau so wie bei den Röstgasen (II. T. S. 85) vom Wasserdampfe befreit und zur Vereinigung gebracht:



$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3.$$

Diese Methode ist wohl erdacht, aber in der Ausführung zu teuer.

* c) Man kann auch Schwefeltrioxyd (SO_3) durch Glühen von Ferrisulfat $(SO_4)_3Fe_2$ erhalten:



$$(SO_4)_3Fe_2 = 3\,SO_3 + \underbrace{Fe_2O_3}_{\text{Eisenoxyd}}.$$

Da dieses Verfahren sehr umständlich ist und vereinzelt dasteht, so braucht es hier nicht näher erörtert zu werden.

* d) Im Laboratorium stellt man Schwefeltrioxyd bequem durch vorsichtiges Erhitzen von Pyroschwefelsäure ($S_2O_7H_2$) in einer tubulierten Retorte mit gut gekühlter Vorlage dar. Die Pyroschwefelsäure zerfällt dabei glatt in Schwefelsäure (SO_4H_2) und Schwefeltrioxyd (SO_3), welch' letzteres sich in der Vorlage kondensiert:

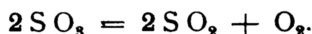


$$S_2O_7H_2 = SO_4H_2 + SO_3.$$

Dieser Prozess ist umkehrbar und wird in seiner Umkehrung in der Praxis ausgeführt.

Eigenschaften.

Schwefeltrioxyd (SO_3) bildet in reinem Zustande weisse Krystalle, die bei 14,8° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Durch wenig Wasser verunreinigt, erscheint es als eine asbestartige Masse. Es zeigt die Erscheinung der Ueberschmelzung. Das flüssige Schwefeltrioxyd hat bei 20° das spez. Gew. 1,97 und siedet bei 46°. Leitet man die Dämpfe von Schwefeltrioxyd durch eine stark glühende Porzellanröhre, so zerfällt es in Schwefeldioxyd (SO_2) und Sauerstoff (O_2):



$$2\,SO_3 = 2\,SO_2 + O_2.$$

Dieser Prozess ist umkehrbar und wird in seiner Umkehrung zur technischen Gewinnung von Schwefeltrioxyd ausgeführt (II. T. S. 85).

Das Schwefeltrioxyd (SO_3) verflüchtigt sich leicht und mischt sich mit Wasser (H_2O) unter starkem Zischen und Erwärmen, wobei Schwefelsäure (SO_4H_2) entsteht:



$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2.$$

Daher raucht es an der Luft. In trockenem Zustande verändert es blaues Lackmuspapier nicht, wohl aber in feuchtem Zustande (II. T. S. 10). Mit Basen bildet es Salze der Schwefelsäure. Aus alledem geht hervor, dass Schwefeltrioxyd ein Säureanhydrid ist. Es verkohlt die meisten organischen Substanzen, indem es ihnen die Elemente für die Wasserbildung entzieht. Daher erzeugt es auch Brandwunden auf der Haut.

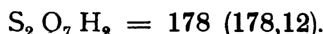
Vorkommen.

In allen Röstgasen ist Schwefeltrioxyd (SO_3) enthalten, weil beim Verbrennen von freiem oder gebundenem Schwefel neben Schwefeldioxyd stets auch Schwefeltrioxyd in geringer Menge entsteht. Bei der Schwefelsäurefabrikation gelangt es mit den Röstgasen in den Glover-Turm und bildet daselbst mit dem Wasser (H_2O) Schwefelsäure (SO_4H_2).

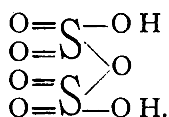
Verwendung

findet das Schwefeltrioxyd (SO_3) zu verschiedenen technischen Zwecken, so zur Darstellung von Pyroschwefelsäure. Es wird in Blechgefässen in den Handel gebracht.

I. **Pyroschwefelsäure** (Dischwefelsäure).



$$S_2O_7H_2 = 178\ (178{,}12).$$



Darstellung.

Man stellt Schwefeltrioxyd nach einer der im Vorhergehenden angegebenen Methoden (II. T. S. 85 u. 86) dar und leitet die Dämpfe in gusseiserne Vorlagen ein, die englische Schwefelsäure enthalten, oder man trägt fertiges Schwefeltrioxyd in konzentrierte Schwefelsäure ein. Die Schwefelsäure (SO_4H_2) und deren Anhydrid (SO_3) vereinigen sich glatt zu Pyroschwefelsäure ($S_2O_7H_2$):



$$SO_4H_2 + SO_3 = S_2O_7H_2.$$

Eigenschaften.

Pyroschwefelsäure ($S_2O_7H_2$) ist in reinem Zustande eine weisse krystallinische Masse, die bei 35° schmilzt. *„Nordhäuser rauchendes Vitriolöl“* ist eine Lösung von Pyroschwefelsäure in Schwefelsäure und bildet eine ölige, von organischer Verunreinigung braun gefärbte Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht. Wenn man rauchende Schwefelsäure genügend abkühlt, so scheidet sich die Pyroschwefelsäure aus ihr krystallinisch aus. Beim Erwärmen zerfällt die Pyroschwefelsäure ($S_2O_7H_2$) nach und nach in Schwefelsäure (SO_4H_2) und Schwefelsäureanhydrid (SO_3):



$$S_2O_7H_2 = SO_4H_2 + SO_3.$$

Von letzterer Reaktion macht man im Laboratorium Gebrauch, um bequem Schwefeltrioxyd darzustellen.

Die Entstehung und Zersetzung der Pyroschwefelsäure sind umkehrbare Reaktionen:



$$SO_4H_2 + SO_3 \rightleftarrows S_2O_7H_2.$$

Der Prozess entwickelt sich bei niederer Temperatur im Sinne des obern, bei höherer Temperatur im Sinne des untern Pfeiles.

Verwendung

findet Pyroschwefelsäure ($S_2O_7H_2$) in Färbereien zum Auflösen des Indigos, in der Erdwachs- und Farbenindustrie.

Pyrosulfate

heissen die Salze der Pyroschwefelsäure ($S_2O_7H_2$). Dieselben entstehen, wenn man Bisulfate bis zur Abspaltung von Wasser erhitzt; z. B.:



$$\underbrace{2\,SO_4HNa}_{\text{Natriumbisulfat}} = \underbrace{S_2O_7Na_2}_{\text{Natriumpyrosulfat}} + \underbrace{H_2O.}_{\text{Wasser}}$$

Wird das Erhitzen fortgesetzt, so spalten die Pyrosulfate bei höheren Temperaturen Schwefelsäureanhydrid (SO_3) ab und gehen in Sulfate über, z. B.:



$$S_2O_7Na_2 = SO_4Na_2 + SO_3.$$

Lässt man auf das zuletzt erhaltene Sulfat Schwefelsäure (SO_4H_2) einwirken, so wird das ursprüngliche Bisulfat regeneriert, z. B.:



$$SO_4Na_2 + SO_4H_2 = 2\,SO_4HNa.$$

Man kann Schwefeltrioxyd und somit auch Pyroschwefelsäure durch diesen Prozess gewinnen, der sich als Kreisprozess gestalten würde.

Pyrosäuren *(Disäuren).*

Disäuren heissen Säuren, die dadurch entstehen, dass zwei Molecüle einer Säure sich unter Abspaltung von einem Molecül Wasser vereinigen; da dies, wie bei den Säuren des Phosphors, Arsens und Antimons, in der Regel bei höherer Temperatur stattfindet, so werden die Disäuren auch Pyrosäuren (von πῦρ = Hitze) genannt.

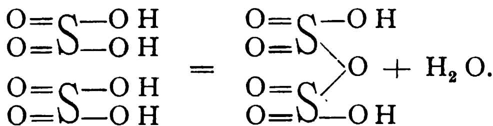
Diese Definition stimmt übrigens auch bei der Dischwefelsäure. Denn nach der Methode von Winkler (II. T. S. 86) entsteht dieselbe, indem ein Molecül Schwefelsäure bei höherer Temperatur ein Molecül Wasser abspaltet und sich mit einem zweiten Molecül Schwefelsäure vereinigt, d. h. aber zwei Molecüle Schwefelsäure minus ein Molecül Wasser.

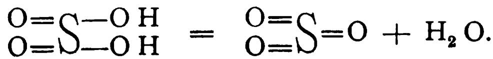
Die Pyrosäuren nehmen Wasser auf und gehen dabei in gewöhnliche Säuren über, z. B.:

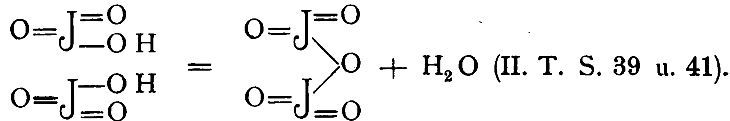


$$\underbrace{S_2O_7H_2}_{\text{Pyroschwefelsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = 2\,\underbrace{SO_4H_2}_{\text{Schwefelsäure}}.$$

Ihrem ganzen Verhalten nach sind die Pyrosäuren Anhydride: sie entstehen, indem gewöhnlichen Säuren Wasser entzogen wird; umgekehrt, bilden sie mit Wasser die zugehörigen Säuren wieder (II. T. S. 9). Die Pyrosäuren sind immer äussere Anhydride, während die eigentlichen Anhydride innere oder äussere sein können, je nachdem dieselben von einer Säure mit gerader oder ungerader Zahl Hydroxylgruppen stammen; z. B.:

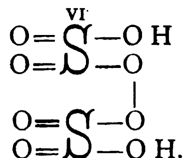






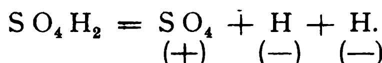
K. Ueberschwefelsäure.

$S_2O_8H_2 = 194 (194,12)$.

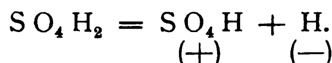


Darstellung.

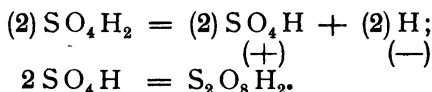
Die Schwefelsäure (SO_4H_2) kann je nach ihrer Konzentration als zwei- oder dreijoniger Elektrolyt (I. T. S. 60 u. 61) auftreten. In verdünnten Lösungen verhält sie sich wie ein dreijoniger Elektrolyt:



In konzentrierten Lösungen verhält sie sich wie ein zweijoniger Elektrolyt:



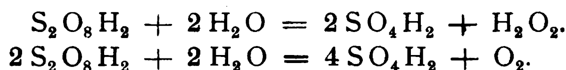
Um nun Ueberschwefelsäure ($S_2O_8H_2$) darzustellen, unterwirft man konzentrierte Schwefelsäure (SO_4H_2) der Elektrolyse, wobei sich an der Anode SO_4H und an der Kathode H ausscheidet; unter günstigen Bedingungen vereinigen sich die Anionen zu Ueberschwefelsäure:



Die Ausbeute ist am grössten, wenn man mit einer (Schwefel-) Säure vom spez. Gew. 1,345—1,450 bei niederer Temperatur und hoher Anodenstromdichte arbeitet.

Eigenschaften.

Ueberschwefelsäure ($S_2O_8H_2$) ist nur in Lösungen bekannt, wie sie bei der Elektrolyse von Schwefelsäure erhalten wird. Wenn man dieselbe gleich nach der Entstehung mit dem 50-fachen Volumen kalten Wassers verdünnt, so hält sie sich; sonst zersetzt sie sich beim Stehen nach und nach und sofort beim Erhitzen auf 60°. Je nach ihrer Konzentration zerfällt die Ueberschwefelsäure in Schwefelsäure (SO_4H_2) und Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) oder in Schwefelsäure und Sauerstoff (O_2):



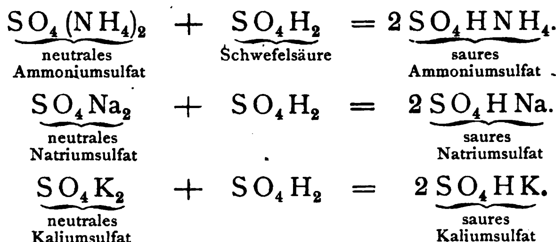
$$S_2O_8H_2 + 2\,H_2O = 2\,SO_4H_2 + H_2O_2.$$
$$2\,S_2O_8H_2 + 2\,H_2O = 4\,SO_4H_2 + O_2.$$

Die Pyroschwefelsäure ist daher ein starkes Oxydationsmittel.

Hypersulfate

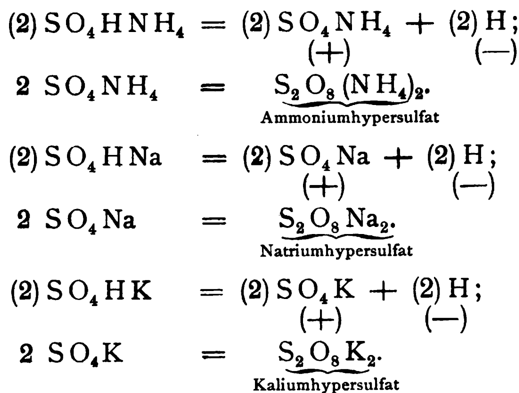
heissen die Salze der Ueberschwefelsäure ($S_2O_8H_2$). Die Alkalisalze derselben entstehen, wenn man wässrige Lösungen der sauren oder schwefelsaure Lösungen der neutralen Alkalisulfate der Elektrolyse unterwirft, in welch' letzterem Falle sich vorgängig saure Salze bilden; z. B.:

I. Phase:



$$\underbrace{SO_4(NH_4)_2}_{\text{neutrales Ammoniumsulfat}} + \underbrace{SO_4H_2}_{\text{Schwefelsäure}} = 2\,\underbrace{SO_4HNH_4}_{\text{saures Ammoniumsulfat}}.$$
$$\underbrace{SO_4Na_2}_{\text{neutrales Natriumsulfat}} + SO_4H_2 = 2\,\underbrace{SO_4HNa}_{\text{saures Natriumsulfat}}.$$
$$\underbrace{SO_4K_2}_{\text{neutrales Kaliumsulfat}} + SO_4H_2 = 2\,\underbrace{SO_4HK}_{\text{saures Kaliumsulfat}}.$$

II. Phase:

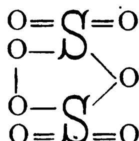


$$(2)\,SO_4HNH_4 = \underset{(+)}{(2)\,SO_4NH_4} + \underset{(-)}{(2)\,H};$$
$$2\,SO_4NH_4 = \underbrace{S_2O_8(NH_4)_2}_{\text{Ammoniumhypersulfat}}.$$
$$(2)\,SO_4HNa = \underset{(+)}{(2)\,SO_4Na} + \underset{(-)}{(2)\,H};$$
$$2\,SO_4Na = \underbrace{S_2O_8Na_2}_{\text{Natriumhypersulfat}}.$$
$$(2)\,SO_4HK = \underset{(+)}{(2)\,SO_4K} + \underset{(-)}{(2)\,H};$$
$$2\,SO_4K = \underbrace{S_2O_8K_2}_{\text{Kaliumhypersulfat}}.$$

Durch Umsetzung erhält man aus den Alkalisalzen die anderen Salze der Ueberschwefelsäure. Die Salze der Ueberschwefelsäure sind, wie diese selbst, starke Oxydationsmittel. Am wichtigsten ist das Ammoniumhypersulfat $S_2O_8(NH_4)_2$.

L. Schwefelheptoxyd, Ueberschwefelsäureanhydrid.

S_2O_7 = 176 (176,12).



Darstellung.

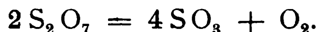
Unter der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen von hoher Spannung auf ein trockenes Gemenge von Schwefeldioxyd (SO_2) und überschüssigem Sauerstoff (O_2) entsteht Schwefelheptoxyd (S_2O_7):



$$4 SO_2 + 3 O_2 = 2 S_2O_7.$$

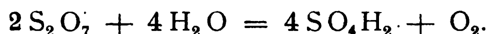
Eigenschaften.

Schwefelheptoxyd (S_2O_7) scheidet sich in öligen Tropfen aus, die bei 0° zu durchsichtigen Krystallen erstarren. Es zersetzt sich beim Stehen nach und nach, beim Erhitzen aber sofort in Schwefelsäureanhydrid (SO_3) und Sauerstoff (O_2):



$$2 S_2O_7 = 4 SO_3 + O_2.$$

Es raucht stark an der Luft wie Schwefeltrioxyd. Mit starken Basen bildet dasselbe Salze der Ueberschwefelsäure. Mit Wasser zerfällt es wegen der Unbeständigkeit der Ueberschwefelsäure ($S_2O_8H_2$) in Schwefelsäure (SO_4H_2) und Sauerstoff (O_2):



$$2 S_2O_7 + 4 H_2O = 4 SO_4H_2 + O_2.$$

M. Thioschwefelsäure.

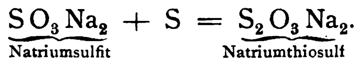
$S_2O_3H_2$ = 114 (114,12).

Dieselbe ist nicht frei, sondern nur in ihren Salzen bekannt.

Thiosulfate

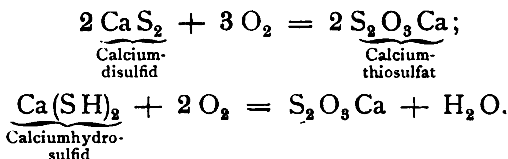
heissen die Salze der Thioschwefelsäure ($S_2O_3H_2$). Dieselben werden nach folgenden Methoden dargestellt:

a) Man kocht konzentrierte wässrige Lösungen der entsprechenden Sulfite mit Schwefelblumen, z. B.:

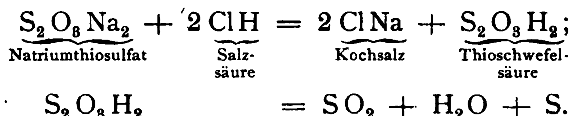


$$\underbrace{SO_3Na_2}_{\text{Natriumsulfit}} + S = \underbrace{S_2O_3Na_2}_{\text{Natriumthiosulf}}.$$

b) Durch Oxydation von Bisulfiden oder Hydrosulfiden an der Luft, z. B.:



Versucht man die Thioschwefelsäure durch stärkere Säuren aus ihren Salzen frei zu machen, so zerfällt sie in statu nascendi, im Entstehungszustande, in Schwefeldioxyd (SO_2), Wasser (H_2O) und Schwefel (S), z. B.:



$$S_2O_3H_2 = SO_2 + H_2O + S.$$

Von den Thiosulfaten ist wichtig: Natriumthiosulfat ($S_2O_3Na_2$), Calciumthiosulfat (S_2O_3Ca), Silberthiosulfat ($S_2O_3Ag_2$) und das Doppelsalz Natriumsilberthiosulfat (S_2O_3NaAg).

Die Strukturformel der Thioschwefelsäure

ergiebt sich aus folgenden Thatsachen:

1. Die Sulfite nehmen sowohl Sauerstoff (II. T. S. 49) als auch Schwefel (II. T. S. 92) leicht auf. Im erstern Falle gehen sie in Sulfate, im letztern in Thiosulfate über. Daraus folgt, dass die Thioschwefelsäure eine ähnliche Strukturformel haben müsse, wie die Schwefelsäure.

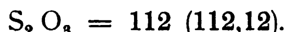
2. Man hat zwei isomere Doppelsalze von Natriumkaliumsulfit (II. T. S. 49 u. 50). Wenn man dieselben mit Schwefelblumen (besser mit Ammoniumpentasulfid bis zur Austreibung des Ammoniaks) in konzentrierter wässriger Lösung kocht, so erhält man zwei isomere Doppelsalze von Natriumkaliumthiosulfat. Daraus folgt, dass von den zwei Wasserstoffatomen in der Thioschwefelsäure, wie in der unsymmetrischen schwefligen Säure (II. T. S. 50), das eine an Sauerstoff, das andere an Schwefel gebunden sein müsse.

Hält man beide Thatsachen zusammen, so gelangt man zu folgenden Strukturformeln:



Die Thioschwefelsäure unterscheidet sich demnach von der Schwefelsäure dadurch, dass sie an Stelle einer Hydroxylgruppe (— O H) eine Hydrosulfürgruppe (— S H) enthält. Jede andere Kombination würde entweder mit den angeführten Thatsachen oder mit der Maximalvalenz VI des Schwefels nicht übereinstimmen, die auch in den organischen Verbindungen desselben wiederkehrt.

* N. **Schwefelsesquioxyd.**



$$S_2O_3 = 112 \ (112{,}12).$$

Darstellung.

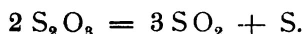
Schwefel löst sich in flüssigem Schwefeltrioxyd, wobei mit abnehmender Schwefelmenge eine Abstufung der Farbe von braun durch grün bis blau eintritt. In der blauen Lösung befindet sich Schwefelsesquioxyd.

Um nun Schwefelsesquioxyd darzustellen, trägt man trockene Schwefelblumen (S) in wasserfreies flüssiges Schwefeltrioxyd (SO_3) nach und nach ein; es bilden sich blaue Tropfen von Schwefelsesquioxyd (S_2O_3), die auf den Boden sinken und daselbst zu blaugrünen Krystallen erstarren:



$$SO_3 + S = S_2O_3.$$

Beim Erhitzen zerfällt das Schwefelsesquioxyd in Schwefeldioxyd (SO_2) und Schwefel:



$$2\,S_2O_3 = 3\,SO_2 + S.$$

Gemäss seiner empirischen Formel sollte es das Anhydrid der unterschwefligen Säure ($S_2O_4H_2$) sein, allein es konnte keine Beziehung zwischen beiden Substanzen gefunden werden. Mit Wasser zersetzt es sich unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefeldioxyd, Schwefelsäure und Polythionsäuren. Das Schwefelsesquioxyd bildet demnach den Uebergang zu den schwefelreichen Verbindungen.

* *Polythionsäuren*

nennt man eine Reihe von schwefelreichen Säuren, die sämtlich gleichviel Sauerstoff und gleichviel Wasserstoff enthalten und sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass jedes in der Reihe folgende Glied ein Atom Schwefel mehr enthält, als das unmittelbar vorhergehende:

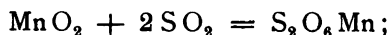
Dithionsäure	$S_2O_6H_2$,
Trithionsäure	$S_3O_6H_2$,
Tetrathionsäure	$S_4O_6H_2$,
Pentathionsäure	$S_5O_6H_2$.

O. Dithionsäure.

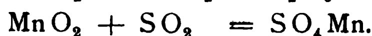
$S_2O_6H_2 = 162$ (162,12).

Darstellung.

Man digeriert fein pulverisierten Braunstein (MnO_2) mit Wasser und leitet Schwefeldioxyd (SO_2) ein, wobei eine Lösung von Manganodithionat (S_2O_6Mn) und Manganosulfat (SO_4Mn) entsteht:



$$MnO_2 + 2SO_2 = S_2O_6Mn;$$



$$MnO_2 + SO_2 = SO_4Mn.$$

Versetzt man die Lösung mit Barytwasser $Ba(OH)_2$, so entsteht eine Lösung von Bariumdithionat (S_2O_6Ba) und ein Niederschlag von Manganohydroxyd $Mn(OH)_2$ und Bariumsulfat (SO_4Ba):



$$S_2O_6Mn + Ba(OH)_2 = S_2O_6Ba + Mn(OH)_2;$$



$$SO_4Mn + Ba(OH)_2 = SO_4Ba + Mn(OH)_2.$$

Aus der Lösung erhält man durch Auskrystallisieren das Bariumdithionat (S_2O_6Ba), aus dem man die Dithionsäure ($S_2O_6H_2$) durch verdünnte Schwefelsäure (SO_4H_2) frei macht (I. T. S. 33):



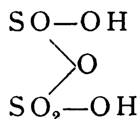
$$S_2O_6Ba + SO_4H_2 = SO_4Ba + S_2O_6H_2.$$

Man erhält auf diese Weise eine Lösung von Dithionsäure, die man im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zum spez. Gew. 1,35 einengen kann. Bei weiterer Konzentration sowie beim Erhitzen zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd (SO_2):



$$S_2O_6H_2 = SO_4H_2 + SO_2.$$

Da sowohl bei ihrer Bildung als auch bei ihrer Zersetzung Schwefeldioxyd (SO_2) und Schwefelsäure (SO_4H_2) an der Reaktion teilnehmen, so wird hier die Dithionsäure als das erste gemischte äussere Anhydrid der schwefligen (SO_3H_2) und Schwefelsäure (SO_4H_2) aufgefasst und derselben folgende Strukturformel beigelegt:



Dithionate

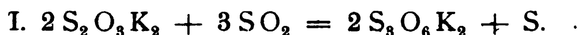
heissen die Salze der Dithionsäure ($S_2O_6H_2$) und entstehen durch Einwirkung der Dithionsäure auf Basen oder durch Umsetzung des Bariumdithionats mit löslichen Sulfaten (I. T. S. 39).

P. Trithionsäure.

$S_3O_6H_2$ = 194 (194,18).

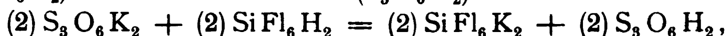
Darstellung.

Man leitet Schwefeldioxyd (SO_2) in eine Lösung von Kaliumthiosulfat ($S_2O_3K_2$), wobei Kaliumtrithionat ($S_3O_6K_2$) und Schwefel (S) entsteht:



$$\text{I. } 2\,S_2O_3K_2 + 3\,SO_2 = 2\,S_3O_6K_2 + S.$$

Lässt man Kieselfluorwasserstoffsäure ($SiFl_6H_2$) auf das Kaliumtrithionat ($S_3O_6K_2$) einwirken, so entsteht unlösliches Kieselfluorkalium ($SiFl_6K_2$) und die Trithionsäure ($S_3O_6H_2$) wird frei:



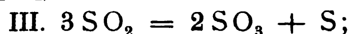
$$(2)\,S_3O_6K_2 + (2)\,SiFl_6H_2 = (2)\,SiFl_6K_2 + (2)\,S_3O_6H_2,$$

die man leicht von einander trennen kann. Man erhält so eine Lösung von Trithionsäure ($S_3O_6H_2$), die alsbald in Schwefelsäure (SO_4H_2), Schwefeldioxyd (SO_2) und Schwefel zerfällt:

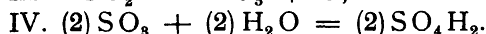


$$\text{II. } S_3O_6H_2 = SO_4H_2 + SO_2 + S.$$

Wie bekannt, scheidet eine Lösung von Schwefeldioxyd (SO_2) beim Stehen nach und nach Schwefel ab, indem es in Schwefel (S) und Schwefeltrioxyd (SO_3) zerfällt, welch' letzteres sich zu Schwefelsäure (SO_4H_2) auflöst:

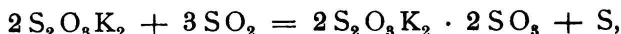


$$\text{III. } 3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S;$$



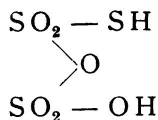
$$\text{IV. } (2)\,SO_3 + (2)\,H_2O = (2)\,SO_4H_2.$$

Die III. Gleichung ist in der I. Gleichung enthalten:

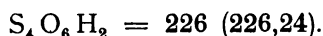


$$2\,S_2O_3K_2 + 3\,SO_2 = 2\,S_2O_3K_2 \cdot 2\,SO_3 + S,$$

in der auch die Trithionsäure figuriert. Hält man die durch die Gleichungen I—IV ausgedrückten Thatsachen zusammen, so kann man die Trithionsäure als das erste gemischte äussere Anhydrid der Thioschwefelsäure ($S_2O_3H_2$) und der Schwefelsäure (SO_4H_2) ansehen, daher wird hier derselben folgende Strukturformel beigelegt:



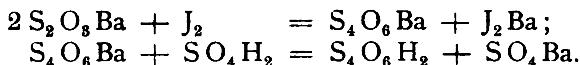
Q. Tetrathionsäure.



$S_4O_6H_2 = 226$ (226,24).

Darstellung.

Tetrathionate entstehen bei der Einwirkung von Jod auf Lösungen der Thiosulfate. Um nun Tetrathionsäure darzustellen, lässt man Jod (J_2) auf Bariumthiosulfat (S_2O_3Ba) einwirken und macht die Säure ($S_4O_6H_2$) mittelst Schwefelsäure (SO_4H_2) frei:



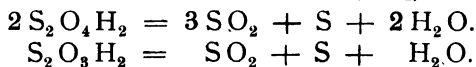
$$2\,S_2O_3Ba + J_2 = S_4O_6Ba + J_2Ba;$$
$$S_4O_6Ba + SO_4H_2 = S_4O_6H_2 + SO_4Ba.$$

Man erhält so eine Lösung von Tetrathionsäure ($S_4O_6H_2$), die in verdünntem Zustande ziemlich beständig ist, hingegen in konzentriertem Zustande sich in Schwefelsäure (SO_4H_2), Schwefeldioxyd (SO_2) und Schwefel (S) zersetzt:



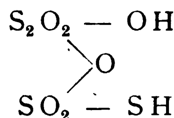
$$S_4O_6H_2 = SO_4H_2 + SO_2 + 2\,S.$$

Sowohl die hydroschweflige Säure ($S_2O_4H_2$), als auch die Thioschwefelsäure ($S_2O_3H_2$) gehen leicht in Schwefelsäure (SO_4H_2) über und liefern beim Zerfalle Schwefeldioxyd (SO_2) und Schwefel (S):

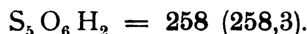


$$2\,S_2O_4H_2 = 3\,SO_2 + S + 2\,H_2O.$$
$$S_2O_3H_2 = SO_2 + S + H_2O.$$

Analog wie bei den vorhergehenden Polythionsäuren wird hier die Tetrathionsäure ($S_4O_6H_2$) als das erste gemischte äussere Anhydrid der Thioschwefelsäure ($S_2O_3H_2$) und der hydroschwefligen Säure ($S_2O_4H_2$) angesehen; eine andere Kombination ist nicht möglich. Daher wird derselben folgende Strukturformel beigelegt:



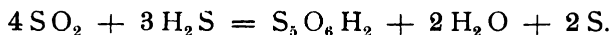
R. Pentathionsäure.



$S_5O_6H_2 = 258$ (258,3).

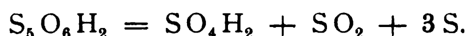
Darstellung.

Man bringt wässrige Lösungen von Schwefeldioxyd (SO_2) und Schwefelwasserstoff (H_2S) zusammen (*Wackenroder'sche Flüssigkeit*), wobei hauptsächlich Pentathionsäure ($S_5O_6H_2$) entsteht und Schwefel frei wird:



$$4\,SO_2 + 3\,H_2S = S_5O_6H_2 + 2\,H_2O + 2\,S.$$

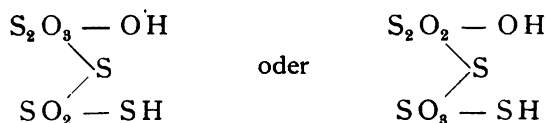
Der Schwefelwasserstoff wirkt hier auf das Schwefeldioxyd reduzierend ein. Man erhält so eine Lösung von Pentathionsäure ($S_5O_6H_2$), die leicht in Schwefelsäure (SO_4H_2), Schwefeldioxyd (SO_2) und Schwefel (S) zerfällt:



$$S_5O_6H_2 = SO_4H_2 + SO_2 + 3S.$$

Durch Neutralisation der Lösung mit Basen erhält man *Pentathionate.*

Die Pentathionsäure ($S_5O_6H_2$) kann als Anhydrid der hydroschwefligen Säure ($S_2O_4H_2$) und der Thioschwefelsäure ($S_2O_3H_2$) angesehen werden, an dem sich auch der Schwefelwasserstoff (H_2S) beteiligt; daher wird derselben hier folgende Strukturformel beigelegt:



worin der mittelständige Schwefel als Säurerest des Schwefelwasserstoffes aufzufassen ist.

Die hier gegebene Systematik der Polythionsäuren hat zwei Vorzüge vor der üblichen:

1. Sie findet bis zu einem gewissen Grade eine Stütze im Entstehen und Verhalten der Polythionsäuren selbst.

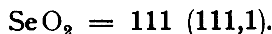
2. Sie stellt die Polythionsäuren auf gleiche Stufe wie die anderen Polysäuren, indem sie jene wie diese als Anhydridsäuren ansieht, ohne auf die guten alten Typen zurückgreifen zu müssen.

Die Isomerien, welche bei den aus schwefliger Säure und Thioschwefelsäure gebildeten Polythionsäuren und deren Salzen möglich sind, wurden nicht übersehen, sondern aus Mangel an Raum übergangen.

3. Sauerstoffverbindungen des Selens.

Säureanhydride		Säurehydrate	
Name	**Molecularformel**	**Name**	**Molecularformel**
Selenigsäureanhydrid	SeO_2	*Selenige Säure*	SeO_3H_2
—	—	*Selensäure*	SeO_4H_2

A. **Selendioxyd, Selenigsäureanhydrid.**



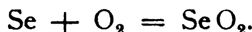
$$SeO_2 = 111 \ (111{,}1).$$



$$O = \overset{IV}{Se} = O.$$

Darstellung.

Selen ist ein steter Begleiter des Schwefels in den Pyriten, bei deren Röstung es zu Selendioxyd (SeO_2) verbrennt:



$$Se + O_2 = SeO_2.$$

Das Selendioxyd findet sich daher im Flugstaube der Gaskanäle und in den Flugstaubkammern bei der Schwefelsäurefabrikation vor.

Eigenschaften.

Selendioxyd (SeO_2) bildet lange weisse Nadeln, die bei 320° sublimieren (I. T. S. 49), ohne vorher zu schmelzen. In Wasser (H_2O) löst es sich zu seleniger Säure (SeO_3H_2):



$$SeO_2 + H_2O = SeO_3H_2.$$

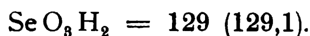
Die Lösung wird durch Schwefeldioxyd (SO_2) zu Selen reduziert (I. T. S. 55):



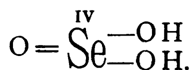
$$SeO_3H_2 + H_2O + 2SO_2 = 2SO_4H_2 + Se.$$

Deshalb findet sich Selen im Bodenschlamme der Bleikammern vor.

B. **Selenige Säure.**



$$SeO_3H_2 = 129 \ (129{,}1).$$



$$O = \overset{IV}{Se} \begin{matrix} -OH \\ -OH. \end{matrix}$$

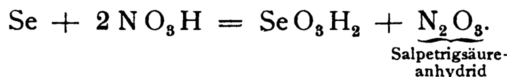
Darstellung.

a) Man löst Selenigsäureanhydrid (SeO_2) in Wasser (H_2O) auf:



$$SeO_2 + H_2O = SeO_3H_2.$$

* b) Man löst Selen (Se) in konzentrierter Salpetersäure NO_3H auf (II. T. S. 105):



$$Se + 2NO_3H = SeO_3H_2 + \underbrace{N_2O_3}_{\text{Salpetrigsäure-anhydrid}}.$$

Eigenschaften.

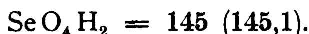
Selenige Säure (SeO_3H_2) krystallisiert aus ihren Lösungen in grossen farblosen Prismen, die beim Erhitzen in Selenigsäureanhydrid (SeO_2) und Wasser (H_2O) zerfallen:



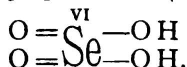
$$SeO_3H_2 = SeO_2 + H_2O.$$

Die Salze der selenigen Säure heissen *Selenite.*

C. Selensäure.



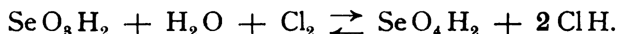
$$SeO_4H_2 = 145\ (145{,}1).$$



$$\begin{matrix} O= & \overset{VI}{Se} & -OH \\ O= & & -OH. \end{matrix}$$

Darstellung.

Man leitet Chlor (Cl_2) in eine wässrige Lösung von seleniger Säure (SeO_3H_2) ein, wobei Selensäure (SeO_4H_2) und Salzsäure (ClH) entsteht:



$$SeO_3H_2 + H_2O + Cl_2 \rightleftarrows SeO_4H_2 + 2\,ClH.$$

Dieser Prozess ist umkehrbar und verläuft bei höherer Temperatur im Sinne des untern Pfeils (I. T. S. 56).

Eigenschaften.

Die Selensäure (SeO_4H_2) lässt sich bis auf einen Gehalt von 95 % konzentrieren; die weitere Konzentration muss im Vakuum ausgeführt werden, weil die Säure unter gewöhnlichem Drucke oberhalb 280° in Selenigsäureanhydrid (SeO_2), Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O) zerfällt:



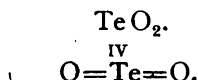
$$2\,SeO_4H_2 = 2\,SeO_2 + O_2 + 2\,H_2O.$$

Die 95-prozentige Selensäure ist der Schwefelsäure (SO_4H_2) ähnlich und mischt sich wie diese mit Wasser unter Erwärmung. Die wasserfreie Selensäure bildet eine weisse krystallinische Masse. Man kennt auch ein festes Hydrat von der Formel $SeO_4H_2 + H_2O$. Die Salze der Selensäure heissen *Seleniate.*

4. Sauerstoffverbindungen des Tellurs.

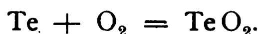
Säureanhydride		Säurehydrate	
Name	Molecularformel	Name	Molecularformel
Tellurigsäureanhydrid	TeO_2	*Tellurige Säure*	TeO_3H_2
Tellursäureanhydrid	TeO_3	*Tellursäure*	TeO_4H_2

A. Tellurdioxyd, Tellurigsäureanhydrid.



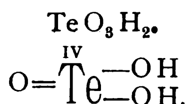
Darstellung.

Diese Verbindung entsteht, wenn man Tellur verbrennt:



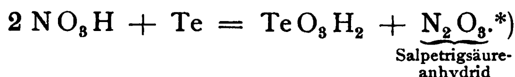
Sie bildet eine weisse krystallinische Masse, die in Wasser (H_2O) fast unlöslich ist.

B. Tellurige Säure.



Darstellung.

Man löst Tellur in konzentrierter Salpetersäure (NO_3H) auf:

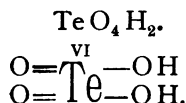


Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich die tellurige Säure als eine unlösliche, amorphe, weisse Masse aus, die beim Erhitzen leicht in Tellurigsäureanhydrid (TeO_2) und Wasser (H_2O) zerfällt:



Die Salze der tellurigen Säure heissen *Tellurite.*

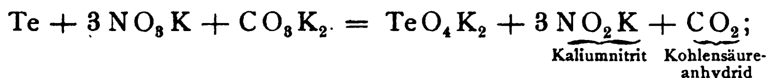
C. Tellursäure.



Darstellung.

Durch Zusammenschmelzen von Tellur mit Salpeter (NO_3K) und Pottasche (CO_3K_2) erhält man tellursaures Kalium (TeO_4K_2), aus dem die Säure mittelst Schwefelsäure (SO_4H_2) frei gemacht wird:

*) Eigentlich lässt sich keine bestimmte Reaktionsgleichung für die Oxydation durch Salpetersäure angeben, weil dabei gewöhnlich verschiedene Stickoxyde entstehen.



$$Te + 3\,NO_3K + CO_3K_2 = TeO_4K_2 + 3\,\underbrace{NO_2K}_{\text{Kaliumnitrit}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure-anhydrid}};$$

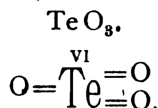


$$TeO_4K_2 + SO_4H_2 = \underbrace{SO_4K_2}_{\text{Kaliumsulfat}} + TeO_4H_2.$$

Aus ihren Lösungen krystallisiert die Tellursäure mit 2 Molecülen Krystallwasser ($TeO_4H_2 + 2\,H_2O$) in farblosen Prismen, die bei 100° das Krystallwasser abgeben und in ein amorphes Pulver zerfallen. Die Salze der Tellursäure (TeO_4H_2) heissen *Tellurate*.

D. Tellurtrioxyd, Tellursäureanhydrid.

TeO_3.



$$O=\overset{VI}{Te}\begin{smallmatrix}=O\\=O\end{smallmatrix}.$$

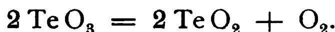
Darstellung.

Wenn man Tellursäure (TeO_4H_2) auf ca. 160° erhitzt, so zerfällt sie in Tellursäureanhydrid (TeO_3) und Wasser (H_2O):



$$TeO_4H_2 = TeO_3 + H_2O.$$

Das Tellurtrioxyd (TeO_3) bildet eine gelbe, krystallinische, unlösliche Masse, die beim Erhitzen in Tellurdioxyd (TeO_2) und Sauerstoff (O_2) zerfällt:



$$2\,TeO_3 = 2\,TeO_2 + O_2.$$



III. Sauerstoffverbindungen der dritten Gruppe der Metalloide, der Stickstoffgruppe.

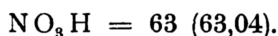
(I. T. S. 70.)

1. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes.

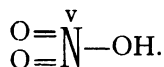
Säureanhydride		Säurehydrate	
Name	**Molecularformel**	**Name**	**Molecularformel**
Stickstoffoxydul	N_2O	*Untersalpetrige Säure*	$N_2O_2H_2$
Stickstoffoxyd	NO *)	—	—
Stickstofftrioxyd	N_2O_3 ↗	*Salpetrige Säure*	NO_2H
Stickstoffperoxyd	N_2O_4 (NO_2)		
Stickstoffpentoxyd	N_2O_5 ↘	*Salpetersäure*	NO_3H

*) Stickstoffoxyd ist an sich kein Säureanhydrid; es wird aber hier unter den Anhydriden angeführt 1. wegen der Uebersichtlichkeit, 2. weil es mit Sauerstoff und Wasser Säuren zu bilden vermag.

A. Salpetersäure, Scheidewasser.



$NO_3H = 63$ (63,04).



$$\overset{\text{v}}{\mathrm{N}}(=O)_2-OH.$$

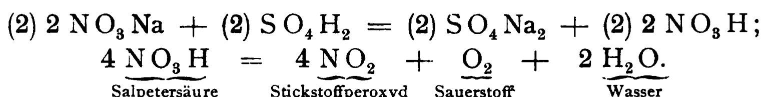
Darstellung.

Zur Salpetersäurefabrikation benutzt man gusseiserne Retorten von ähnlicher Form wie die bekannten Laboratoriumsretorten. Dieselben werden so eingemauert, dass sie von den Feuergasen ganz umspült werden. Man beschickt sie mit äquimolecularen Mengen (I. T. S. 52) Natronsalpeter (NO_3Na) und Schwefelsäure (SO_4H_2). Bei höherer Temperatur wird die Salpetersäure (NO_3H) durch die Schwefelsäure verdrängt, wobei als Nebenprodukt primäres Natriumsulfat (SO_4HNa) entsteht:



$$NO_3Na + SO_4H_2 = SO_4HNa + NO_3H.$$

Würde man äquivalente Mengen, d. h. auf jedes Molecül Schwefelsäure zwei Molecüle Natronsalpeter nehmen, so erhielte man zwar als wertvolleres Nebenprodukt sekundäres Natriumsulfat (SO_4Na_2), aber es wäre zu dem Prozesse eine so hohe Temperatur nötig, dass das Hauptprodukt, die Salpetersäure, sich stark dissociieren würde:



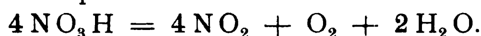
$$(2)\ 2\,NO_3Na + (2)\ SO_4H_2 = (2)\ SO_4Na_2 + (2)\ 2\,NO_3H;$$

$$4\,\underbrace{NO_3H}_{\text{Salpetersäure}} = 4\,\underbrace{NO_2}_{\text{Stickstoffperoxyd}} + \underbrace{O_2}_{\text{Sauerstoff}} + 2\,\underbrace{H_2O.}_{\text{Wasser}}$$

Um einen leicht flüssigen Rückstand zu erhalten, nimmt man in der Praxis nicht genau äquimoleculare Mengen, sondern entsprechend mehr Schwefelsäure (SO_4H_2), so dass stets ein Ueberschuss an letzterer vorhanden ist. Man verwendet gewöhnlich Schwefelsäure von der Stärke der Glover-Säure (II. T. S. 72) und erhält alsdann eine 62—67,5 prozentige Salpetersäure. Will man eine schwächere Säure haben, so bringt man etwas Wasser (H_2O) in die Vorlagen; will man eine stärkere Säure haben, so muss man eine verhältnismässig stärkere Schwefelsäure anwenden. In den Retorten erhält man einen Rückstand, der aus primärem (SO_4HNa) und sekundärem Natriumsulfat (SO_4Na_2) und Schwefelsäure (SO_4H_2) besteht; derselbe wird durch ein seitliches Bodenrohr abgelassen und in der Sodafabrik mit Kochsalz (ClNa) vollständig auf sekun-

däres Natriumsulfat verarbeitet. Die Salpetersäurefabrikation ist gewöhnlich mit der Schwefelsäurefabrikation und letztere mit der Sodafabrikation verbunden. Aus den Retorten entweichen Salpetersäuredämpfe, die zunächst in thönerne, mit Wasser gekühlte Schlangen und dann in Steingutkrüge gelangen, die wie Woulf'sche Flaschen eingerichtet und durch Bogenröhren miteinander verbunden sind. Die Dämpfe kondensieren sich daselbst, und es entsteht eine um so verdünntere Säure, je weiter die betr. Vorlage von der Retorte entfernt ist. Aus den Vorlagen wird die Salpetersäure durch Bodenhähne in Ballons abgelassen.

Die rohe Salpetersäure ist von aufgelöstem Stickstoffperoxyd (NO_2) braun gefärbt, welches durch die unvermeidliche, teilweise Dissociation der Salpetersäure entsteht:



$$4\,NO_3H = 4\,NO_2 + O_2 + 2\,H_2O.$$

Sie muss deshalb raffiniert, gebleicht oder entfärbt werden. Dies kann auf doppelte Art geschehen.

Man lässt die rohe Säure durch eine thönerne, mit heissem Wasser auf 80^0 erhaltene Schlange fliessen, in der ein Luftstrom der Säure entgegenströmt und ihr das Stickstoffperoxyd entzieht.

Den gleichen Zweck erreicht man viel einfacher, indem man zwischen den Retorten und den Sammelgefässen einen Rückflusskühler aufstellt. Das Stickstoffperoxyd entweicht aus dem Rückflusskühler, die Salpetersäure dagegen fliesst zurück und in die Sammelgefässe hinein.

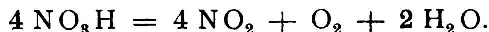
Aus den Raffinier-, Kühl- und Kondensationsapparaten entweichen Stickoxyde, die man in einen Absorptionsturm leitet. Als solchen kann man, wie bei der Schwefelsäurefabrikation, einen kleinen Gay-Lussac-Turm (II. T. S. 64 u. 73) oder einen Lunge'schen Plattenturm (II. T. S. 76) anwenden. Der erstere hat gegenüber letzterem hier die nämlichen Nachteile, wie bei der Schwefelsäurefabrikation (II. T. S. 76—79). Der Mantel des Turms setzt sich aus thönernen Zylindern zusammen. Zur Speisung des Absorptionsturms kann man entweder Schwefelsäure (SO_4H_2) oder Wasser (H_2O) anwenden. Im erstern Falle entsteht Nitrosylschwefelsäure (SO_4HNO), die man in der Schwefelsäurefabrik verwertet (II. T. S. 73 u. 74); im letztern Falle bildet sich Salpetersäure, wenn mit den Stickoxyden zugleich genügend Luft durch den Turm hindurch zieht (II. T. S. 68).

Eigenschaften.

Salpetersäure (NO_3H) ist in reinem Zustande eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht. Sie hat das

spez. Gew. 1,55, den Siedepunkt bei 86° und den Erstarrungspunkt bei — 40°. Mit Wasser mischt sie sich unter Volumenkontraktion und Erwärmung. Wenn man wässrige Salpetersäure der Destillation unterwirft, so geht bei grösserer Konzentration zuerst Säure, bei grösserer Verdünnung zuerst Wasser über und der Siedepunkt steigt bis auf 126°, wo er dann konstant bleibt. Es lässt sich aber kein bestimmtes Hydrat bei dieser Temperatur formulieren, weil das Destillat je nach dem äussern Drucke verschiedene Zusammensetzung zeigt.

Die Salpetersäure besitzt eine grosse chemische Energie und ist eines der stärksten Oxydationsmittel. Sie zerstört organische Gewebe und Farbstoffe und oxydiert die meisten Metalle und Metalloide. Letztere werden dabei gewöhnlich in Säuren übergeführt, so Jod in Jodsäure, Schwefel in Schwefelsäure, Selen in selenige Säure, Tellur in tellurige Säure, Phosphor in Phosphorsäure, Arsen und Antimon je nach der Konzentration der Salpetersäure in arsenige Säure (Anhydrid) oder Arsensäure resp. antimonige Säure (Anhydrid) oder Antimonsäure, Kohle in Kohlensäure (Anhydrid). Die Metalle machen aus der Salpetersäure keinen Wasserstoff frei, weil Salpetersäure ein starkes Oxydationsmittel und Wasserstoff in statu nascendi, im Entstehungszustande, leicht oxydabel ist. Die meisten Metalle werden von ihr in Oxyde übergeführt, die sich in der überschüssigen Säure unter Bildung von Salzen auflösen, oder das Metall löst sich direkt in der Säure zu einem Salze auf, die den Wasserstoff in statu nascendi oxydriert. Dabei wird die Salpetersäure selbst zu niedrigeren Stickoxyden reduziert. Es entstehen um so niedrigere Stickoxyde, je verdünnter die Säure ist. Die Reduktion kann bis zu Hydroxylamin NH_2OH*), ja sogar bis zu Ammoniak (NH_3) gehen. Die Säure zersetzt sich langsam beim Stehen, namentlich unter der Einwirkung des Sonnenlichtes, wobei Stickstoffperoxyd (NO_2), Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O) entsteht:



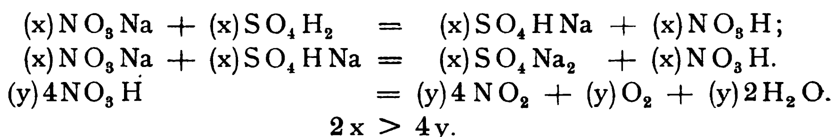
$$4\,NO_3H = 4\,NO_2 + O_2 + 2\,H_2O.$$

Das Stickstoffperoxyd bildet braunrote Dämpfe, die sich in der überschüssigen Säure auflösen, daher färbt sich dieselbe beim Stehen nach und nach gelbbraun. Die Dissociation schreitet mit der Temperatur fort und ist bei 280° eine vollständige.

*) Hydroxylamin (NH_2OH) bildet in der organischen Chemie ein wichtiges Reagens und ist als Ammoniak (NH_3) anzusehen, in dem ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl (OH) ersetzt ist.

Rote rauchende Salpetersäure

heisst eine starke Salpetersäure (NO_3H), die viel Stickstoffperoxyd (NO_2) aufgelöst enthält; dieselbe wird gewonnen, indem man bei der Salpetersäurefabrikation äquivalente Mengen von trockenem Natronsalpeter (NO_3Na) und englischer Schwefelsäure (SO_4H_2) verwendet. Vorerst bildet sich gewöhnliche Salpetersäure und primäres Natriumsulfat (SO_4HNa). Letzteres wirkt bei weiterem Erhitzen auf ein zweites Molecül Natronsalpeter ein und geht in sekundäres Natriumsulfat über, wobei abermals Salpetersäure frei wird. Diese zweite Phase findet bei einer Temperatur statt, bei der die Salpetersäure zum Teil in Stickstoffperoxyd (NO_2), Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O) zerfällt; das Stickstoffperoxyd löst sich in der überschüssigen Salpetersäure auf, welche Lösung die rote rauchende Salpetersäure ist:

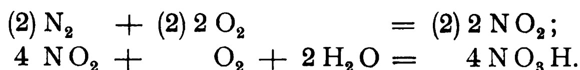


$$(x)NO_3Na + (x)SO_4H_2 = (x)SO_4HNa + (x)NO_3H;$$
$$(x)NO_3Na + (x)SO_4HNa = (x)SO_4Na_2 + (x)NO_3H.$$
$$(y)4NO_3H = (y)4NO_2 + (y)O_2 + (y)2H_2O.$$
$$2x > 4y.$$

Die rote rauchende Salpetersäure wirkt viel energischer, als die gewöhnliche Salpetersäure; sie zerstört alle organischen Substanzen. Beide Säuren sind giftig und erzeugen auf der Haut schmerzhafte Wunden.

Vorkommen.

Wenn elektrische Funken durch Luft hindurchschlagen, so bilden sich Spuren von Stickstoffperoxyd (NO_2), die mit dem Wasserdampfe (H_2O) unter Mitwirkung des Sauerstoffes (O_2) Salpetersäure (NO_3H) bilden:



$$(2)N_2 + (2)2O_2 = (2)2NO_2;$$
$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4NO_3H.$$

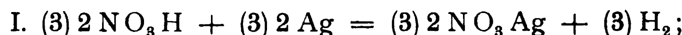
Verwendung

findet die Salpetersäure als starkes Oxydationsmittel in der anorganischen und organischen Chemie, so zum Aetzen von Metallen (Kupfer und Stahl), zur Fabrikation von Schwefelsäure, Sprengstoffen und organischen Farbstoffen.

Nitrate

heissen die Salze der Salpetersäure (NO_3H). Dieselben werden nach den allgemeinen Methoden für die Darstellung von Salzen gewonnen:

a) Durch Einwirkung von Säure auf Metall, z. B.:

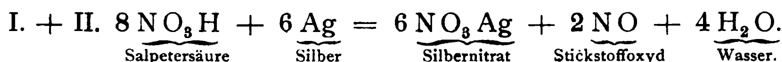


$$\text{I. } (3)\,2\,NO_3H + (3)\,2\,Ag = (3)\,2\,NO_3Ag + (3)\,H_2;$$



$$\text{II. } 2\,NO_3H + 3\,H_2 = 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Man kann auch beide Reaktionen in einer Gleichung ausdrücken:



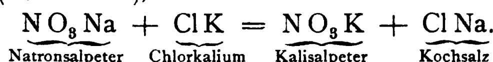
$$\text{I. + II. } 8\,\underbrace{NO_3H}_{\text{Salpetersäure}} + 6\,\underbrace{Ag}_{\text{Silber}} = 6\,\underbrace{NO_3Ag}_{\text{Silbernitrat}} + 2\,\underbrace{NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + 4\,\underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

b) Durch Einwirkung von Säure auf eine Basis, z. B.:



$$\underbrace{NO_3H}_{\text{Salpetersäure}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{NO_3NH_4}_{\text{Ammoniumnitrat}}.$$

c) Durch Umsetzung zweier Salze auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse (I. T. S. 39), z. B.:

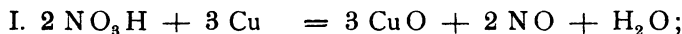


$$\underbrace{NO_3Na}_{\text{Natronsalpeter}} + \underbrace{ClK}_{\text{Chlorkalium}} = \underbrace{NO_3K}_{\text{Kalisalpeter}} + \underbrace{ClNa}_{\text{Kochsalz}}.$$

Von den Nitraten ist mehr oder minder wichtig: Ammoniumnitrat NO_3NH_4, Chilisalpeter oder Natronsalpeter NO_3Na, Kalisalpeter oder kurzweg Salpeter NO_3K, Höllenstein NO_3Ag, Calciumnitrat $(NO_3)_2Ca$, Strontiumnitrat $(NO_3)_2Sr$ und Bleinitrat $(NO_3)_2Pb$.

Reaktionen auf Salpetersäure:

a) Man bringt die betr. Lösung in ein Glaskölbchen und trägt Kupferspäne ein; wenn es sich um die Lösung eines Nitrates handelt, so fügt man noch konzentrierte Schwefelsäure hinzu, um die Salpetersäure (NO_3H) frei zu machen. Nun erhitzt man das Kölbchen, wobei Kupfernitrat $(NO_3)_2Cu$ entsteht und Stickstoffoxyd (NO) frei wird; es bilden sich im Kölbchen die charakteristischen braunroten Dämpfe von Stickstoffperoxyd (NO_2), indem sich das Stickstoffoxyd mit dem Luftsauerstoffe (O_2) vereinigt:

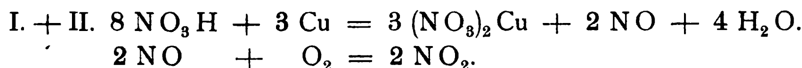


$$\text{I. } 2\,NO_3H + 3\,Cu = 3\,CuO + 2\,NO + H_2O;$$



$$\text{II. } 6\,NO_3H + 3\,CuO = 3\,(NO_3)_2Cu + 3\,H_2O.$$

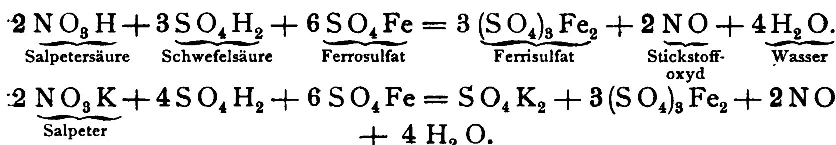
Man kann auch diese beiden Reaktionen in einer Gleichung ausdrücken:



$$\text{I. + II. } 8\,NO_3H + 3\,Cu = 3\,(NO_3)_2Cu + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2.$$

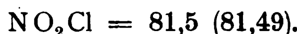
b) Man bringt die konzentrierte Lösung in ein Reagensglas, fügt konzentrierte Schwefelsäure hinzu und lässt das Gemisch erkalten. Hierauf setzt man tropfenweise eine konzentrierte Lösung von Ferrosulfat hinzu; an der Berührungsstelle zwischen beiden Flüssigkeiten entsteht ein braunschwarzer Ring, indem sich Stickstoffoxyd in überschüssigem Ferrosulfat mit solcher Farbe löst:



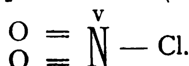
$$\underbrace{2\,NO_3H}_{\text{Salpetersäure}} + \underbrace{3\,SO_4H_2}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{6\,SO_4Fe}_{\text{Ferrosulfat}} = \underbrace{3\,(SO_4)_3Fe_2}_{\text{Ferrisulfat}} + \underbrace{2\,NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

$$\underbrace{2\,NO_3K}_{\text{Salpeter}} + 4\,SO_4H_2 + 6\,SO_4Fe = SO_4K_2 + 3\,(SO_4)_3Fe_2 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

B. Nitrylchlorid.



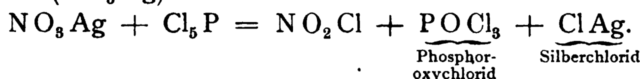
$$NO_2Cl = 81{,}5\ (81{,}49).$$



$$\begin{matrix} O = \\ O = \end{matrix}\overset{V}{N} - Cl.$$

Darstellung.

Nitrylchlorid (NO_2Cl) ist das Säurechlorid der Salpetersäure (NO_3H) und wird als solches nach einer der allgemeinen Methoden für die Darstellung von Säurechloriden (II. T. S. 52) gewonnen, nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (Cl_5P) auf Silbernitrat (NO_3Ag):



$$NO_3Ag + Cl_5P = NO_2Cl + \underbrace{POCl_3}_{\text{Phosphoroxychlorid}} + \underbrace{ClAg}_{\text{Silberchlorid}}.$$

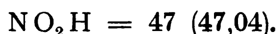
Eigenschaften.

Nitrylchlorid (NO_2Cl) ist eine gelbe schwere Flüssigkeit, die bei 5° siedet. Wie jedes Säurechlorid, so giebt auch Nitrylchlorid mit Wasser (H_2O) die zugehörige Säure (NO_3H) und Salzsäure (ClH):



$$NO_2Cl + H_2O = NO_3H + ClH.$$

C. Salpetrige Säure.

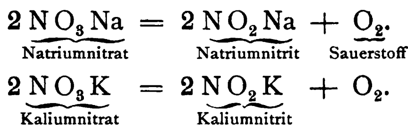


$$NO_2H = 47\ (47{,}04).$$



$$O = \overset{III}{N} - OH.$$

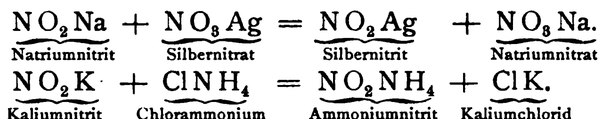
Dieselbe ist frei nicht bekannt, hingegen sind ihre Salze, die *Nitrite*, wohl bekannt. Die Alkalinitrite entstehen, wenn man die entsprechenden Nitrate glüht, wobei letztere Sauerstoff abgeben und in erstere übergehen; der Prozess wird durch Zusatz von leicht oxydablen Körpern, wie *Kohle*, *Kupfer*, *Blei*, *Eisen*, befördert; z. B.:



$$\underbrace{2\,NO_3Na}_{\text{Natriumnitrat}} = \underbrace{2\,NO_2Na}_{\text{Natriumnitrit}} + \underbrace{O_2}_{\text{Sauerstoff}}.$$

$$\underbrace{2\,NO_3K}_{\text{Kaliumnitrat}} = \underbrace{2\,NO_2K}_{\text{Kaliumnitrit}} + O_2.$$

Durch Umsetzung erhält man aus den Alkalisalzen die anderen Nitrite, z. B.:

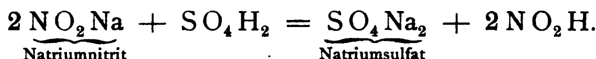


$$\underbrace{NO_2Na}_{\text{Natriumnitrit}} + \underbrace{NO_3Ag}_{\text{Silbernitrat}} = \underbrace{NO_2Ag}_{\text{Silbernitrit}} + \underbrace{NO_3Na}_{\text{Natriumnitrat}}.$$

$$\underbrace{NO_2K}_{\text{Kaliumnitrit}} + \underbrace{ClNH_4}_{\text{Chlorammonium}} = \underbrace{NO_2NH_4}_{\text{Ammoniumnitrit}} + \underbrace{ClK}_{\text{Kaliumchlorid}}.$$

Von den Nitriten sind die eben angeführten am wichtigsten.

Wenn man zu einem Nitrite in stark verdünnter Lösung die äquivalente Menge Schwefelsäure (SO_4H_2) zusetzt, so erhält man eine wässrige Lösung von salpetriger Säure (NO_2H); z. B.:



$$2\,\underbrace{NO_2Na}_{\text{Natriumnitrit}} + SO_4H_2 = \underbrace{SO_4Na_2}_{\text{Natriumsulfat}} + 2\,NO_2H.$$

Diese Lösung ist sehr unbeständig. Sie zerfällt leicht in das Anhydrid (N_2O_3) und Wasser (H_2O); die gleiche Zersetzung erfolgt sofort bei Anwendung überschüssiger Schwefelsäure und konzentrierter Lösungen von Nitriten:

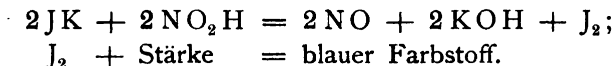


$$2\,NO_2H = N_2O_3 + H_2O.$$

Die salpetrigsaure Lösung kann sowohl oxydierend als auch reduzierend wirken; im erstern Falle entstehen niedrigere Stickoxyde, im letztern Falle Salpetersäure (NO_3H).

Reaktionen auf salpetrige Säure.

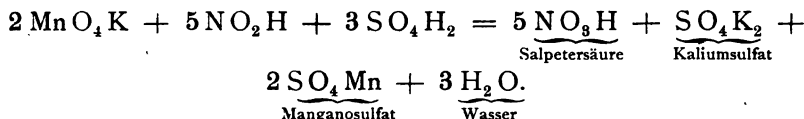
a) Lösungen von salpetriger Säure (NO_2H) und deren Salzen, aus denen man die Säure durch Schwefelsäure (SO_4H_2) frei macht, färben Jodkaliumstärkekleister (I. T. S. 39 u. 40, 47 u. 62) blau:



$$2\,JK + 2\,NO_2H = 2\,NO + 2\,KOH + J_2;$$
$$J_2 + \text{Stärke} = \text{blauer Farbstoff.}$$

Es ist dies eine Reaktion, die auf einer oxydierenden Wirkung der salpetrigen Säure beruht.

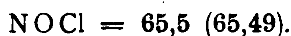
b) Lösungen von salpetriger Säure (NO_2H) und deren Salzen entfärben eine Lösung von Chamäleon, Kaliumpermanganat (MnO_4K) in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure (SO_4H_2):



$$2\,MnO_4K + 5\,NO_2H + 3\,SO_4H_2 = 5\,\underbrace{NO_3H}_{\text{Salpetersäure}} + \underbrace{SO_4K_2}_{\text{Kaliumsulfat}} +$$
$$2\,\underbrace{SO_4Mn}_{\text{Manganosulfat}} + 3\,\underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

Diese Reaktion beruht auf einer reduzierenden Wirkung der salpetrigen Säure.

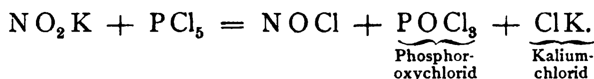
D. Nitrosylchlorid.


$NOCl = 65,5\ (65,49)$.


$O = \overset{III}{N}—Cl$.

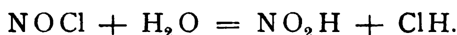
Darstellung.

Nitrosylchlorid ($NOCl$) ist das Säurechlorid der salpetrigen Säure (NO_2H) und wird als solches nach einer der allgemeinen Methoden für die Darstellung von Säurechloriden (II. T. S. 52) gewonnen, nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (Cl_5P) auf Kaliumnitrit (NO_2K):


$$NO_2K + PCl_5 = NOCl + \underbrace{POCl_3}_{\text{Phosphoroxychlorid}} + \underbrace{ClK}_{\text{Kaliumchlorid}}.$$

Eigenschaften.

Nitrosylchlorid ($NOCl$) ist ein gelbrotes Gas, das sich in einer Kondensationsröhre (Fig. 21) durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz ($ClNa$) zu einer roten Flüssigkeit verdichten lässt, die bei — 5 ^{0} siedet. Wie jedes Säurechlorid, so giebt auch Nitrosylchlorid mit Wasser (H_2O) die zugehörige Säure (NO_2H) und Salzsäure (ClH):


$$NOCl + H_2O = NO_2H + ClH.$$

Königswasser

nennt man das Gemenge von 1 Volumen konzentrierter Salpetersäure (NO_3H) und 3 Volumen konzentrierter Salzsäure (ClH). Es wirkt ausserordentlich stark oxydierend und chlorierend. So löst sich Zinnober (HgS) in heissem konzentriertem Königswasser, wobei der Schwefel zu Schwefelsäure (SO_4H_2) oxydiert und das Quecksilber zu Sublimat (Cl_2Hg) chloriert wird. Es führt die meisten Metalle in Chloride über. Seine oxydierende und chlorierende Wirkung beruht auf einem Gehalt an Nitrylchlorid (NO_2Cl), Nitrosylchlorid ($NOCl$) und freiem Chlor (Cl_2), die sämtlich beim Mischen von Salpetersäure mit Salzsäure entstehen:


$$2\,NO_3H + 4\,ClH = NO_2Cl + NOCl + Cl_2 + 3\,H_2O.$$

Es löst Gold und Platin, indem es diese Metalle in lösliche Chloride verwandelt.

Das Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure heisst Königswasser, weil es das Gold, den König der Metalle, zu lösen vermag.

E. Untersalpetrige Säure.



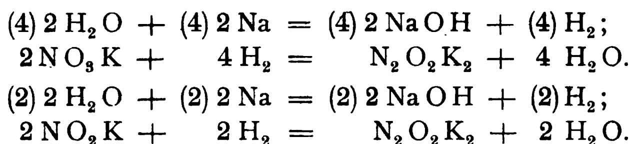
$N_2O_2H_2 = 62$ (62,08).



$HO—N = N—OH$.

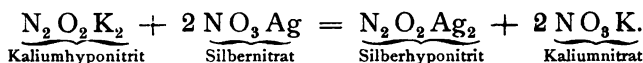
Darstellung.

Man lässt Natriumamalgam (I. T. S. 84) auf wässrige Lösungen von Kaliumnitrat (NO_3K) oder Kaliumnitrit (NO_2K) einwirken; das Natrium zersetzt das Lösungsmittel Wasser H_2O (I. T. S. 18), wobei Natronlauge ($NaOH$) entsteht und Wasserstoff (H_2) frei wird; der Wasserstoff in statu nascendi (I. T. S. 90) reduziert (I. T. S. 43) dann das Nitrat resp. Nitrit zu *Hyponitrit*, einem Salze der untersalpetrigen Säure:



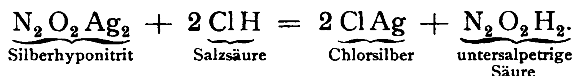
$$(4)\,2\,H_2O + (4)\,2\,Na = (4)\,2\,NaOH + (4)\,H_2;$$
$$2\,NO_3K + 4\,H_2 = N_2O_2K_2 + 4\,H_2O.$$
$$(2)\,2\,H_2O + (2)\,2\,Na = (2)\,2\,NaOH + (2)\,H_2;$$
$$2\,NO_2K + 2\,H_2 = N_2O_2K_2 + 2\,H_2O.$$

Aus dem Kaliumhyponitrit erhält man durch Umsetzung die anderen Salze der untersalpetrigen Säure, z. B.:



$$\underbrace{N_2O_2K_2}_{\text{Kaliumhyponitrit}} + 2\,\underbrace{NO_3Ag}_{\text{Silbernitrat}} = \underbrace{N_2O_2Ag_2}_{\text{Silberhyponitrit}} + 2\,\underbrace{NO_3K}_{\text{Kaliumnitrat}}.$$

Um nun die untersalpetrige Säure selbst zu erhalten, lässt man Salzsäure auf Silberhyponitrit einwirken:



$$\underbrace{N_2O_2Ag_2}_{\text{Silberhyponitrit}} + 2\,\underbrace{ClH}_{\text{Salzsäure}} = 2\,\underbrace{ClAg}_{\text{Chlorsilber}} + \underbrace{N_2O_2H_2}_{\text{untersalpetrige Säure}}.$$

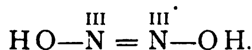
Man erhält so eine wässrige Lösung der untersalpetrigen Säure, die mit Aether $(C_2H_5)_2O$ extrahiert wird. Aus der ätherischen Lösung krystallisiert die Säure nach Verdunsten des Aethers in kleinen weissen Blättern, die explosiv sind. Die untersalpetrige Säure ($N_2O_2H_2$) zerfällt leicht, namentlich in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, in Stickstoffoxydul (N_2O) und Wasser (H_2O):



$$N_2O_2H_2 = N_2O + H_2O,$$

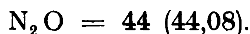
weshalb man Stickstoffoxydul als das Anhydrid dieser Säure ansehen könnte, allein es vermag weder mit Wasser die Säure selbst noch mit Basen deren Salze zu bilden (II. T. S. 9 u. 10). Der untersalpetrigen Säure käme die empirische Formel $NOH = 31$ (31,04) zu, welche aber selbst mit der Minimalvalenz des Stickstoffes (II. T. S. 9) nicht übereinstimmen würde. Es hat sich denn auch aus der

Gefrierpunktserniedrigung (I. T. S. 52—54) der wässrigen Lösung der untersalpetrigen Säure ein doppelt so grosses Moleculargewicht ergeben, weshalb man ihr die rationelle Formel $N_2O_2H_2 = 62$ (62,08) beilegen muss, die sich mit der Minimalvalenz des Stickstoffes wohl verträgt:

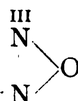


$$HO-\overset{III}{N}=\overset{III}{N}-OH.$$

F. Stickstoffoxydul.



$$N_2O = 44 \ (44,08).$$



Darstellung.

Man erhitzt Ammoniumnitrat (NO_3NH_4) in einer kleinen Glasretorte, das dabei in Stickoxydul (N_2O) und Wasser (H_2O) zerfällt:



$$NO_3NH_4 = N_2O + 2H_2O.$$

Man muss kleinere Quantitäten nehmen und mässig erhitzen, da sonst die Reaktion zu stürmisch würde und Explosion eintreten könnte.

Wenn Salpetersäure oxydierend wirkt, so wird sie selbst zu niedrigeren Stickoxyden reduziert, unter denen auch Stickoxydul vorkommen kann.

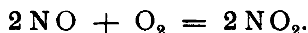
Eigenschaften.

Stickoxydul (N_2O) ist gasförmig, farblos und nach dem Avogadro'schen Gesetze (I. T. S. 15—16) rund 22 mal schwerer als Wasserstoff. Die kritische Temperatur des Stickoxyduls liegt bei 35°; der kritische Druck desselben beträgt 75 Atmosphären (I. T. S. 20—22). Flüssiges Stickoxydul siedet bei — 88°; es verdunstet leicht und kühlt sich dabei so stark ab, dass es gefriert und zwar bei — 115°; unter vermindertem Drucke kann man damit eine Kälte von — 140° erzeugen, es wird daher als Kältemittel verwendet. Gasförmiges Stickoxydul ist in Wasser (H_2O) ziemlich leicht löslich, weshalb man es über warmem Wasser von 30—40° auffangen muss.

Stickoxydul (N_2O) ist selbst nicht brennbar, unterhält aber die Verbrennung fast wie reiner Sauerstoff (O_2); man kann in ihm unter Umständen die gleichen Verbrennungsversuche ausführen, wie in reinem Sauerstoffe (I. T. S. 44). Eingeatmet erzeugt es, je nach der Menge und Konzentration, Gefühl- und Bewusstlosigkeit und

zuletzt den Tod. Wird Sauerstoff eingeblasen, bevor der Tod eintritt, so kehrt der normale Zustand wieder zurück. Es wird daher mit 25 Volumen-% Sauerstoff verdünnt als Narkotikum bei kleineren chirurgischen Operationen, namentlich von Zahnärzten, benutzt. Da es die Patienten in ein hysterisches Lachen versetzt, so heisst es Lach- oder Lustgas. Als Narkotikum genoss das Stickoxydul verdientermassen einen schlechten Ruf, weil man es früher nicht ohne schädliche Beimengungen liefern konnte; jetzt kann man es wohl durch Verflüssigung und fraktionierte Destillation (I. T. S. 69) in reinstem Zustande erhalten.

Vom Sauerstoff (O_2) unterscheidet sich Stickoxydul (N_2O) deutlich dadurch, dass es mit Stickstoffoxyd (NO) nicht reagiert, während Sauerstoff mit Stickstoffoxyd braunrote Dämpfe von Stickstoffperoxyd (NO_2) bildet:



$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2.$$

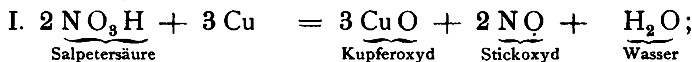
G. Stickstoffoxyd.



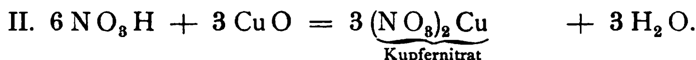
$$NO = 30\ (30{,}04).$$

Darstellung.

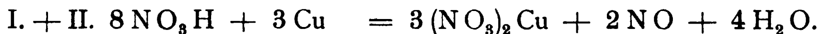
Man lässt konzentrierte Salpetersäure auf Kupferdrehspäne oder Kupferblechstreifen in einem Gasentwicklungskolben einwirken:



$$\text{I.}\quad 2\,\underbrace{NO_3H}_{\text{Salpetersäure}} + 3\,Cu = 3\,\underbrace{CuO}_{\text{Kupferoxyd}} + 2\,\underbrace{NO}_{\text{Stickoxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}};$$



$$\text{II.}\quad 6\,NO_3H + 3\,CuO = 3\,\underbrace{(NO_3)_2Cu}_{\text{Kupfernitrat}} + 3\,H_2O.$$



$$\text{I.} + \text{II.}\quad 8\,NO_3H + 3\,Cu = 3\,(NO_3)_2Cu + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

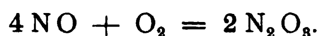
Statt der Salpetersäure kann man mit Vorteil ein Salz derselben, z. B. Natriumnitrat (NO_3Na) und Schwefelsäure (SO_4H_2) nehmen. Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das aus dem Apparate entweichende Gas ist anfangs gefärbt, indem das Stickoxyd (NO) mit dem Luftsauerstoffe (O_2) braunrote Dämpfe von Stickstoffperoxyd (NO_2) bildet, die in den Abzug abgeleitet werden, bis alle Luft aus dem Apparat verdrängt und dessen Inhalt farblos geworden ist, alsdann fängt man das Stickoxyd über Wasser auf und stellt damit die bekannten Demonstrationsversuche an.

Eigenschaften.

Stickoxyd (NO) ist gasförmig, farblos und nach dem Avogadroschen Gesetze (I. T. S. 15—16) rund 15 mal schwerer als Wasser-

stoff. Die kritische Temperatur des Stickoxyds liegt bei — 93°; der kritische Druck desselben beträgt 71 Atmosphären (I. T. S. 20 bis 22). Flüssiges Stickoxyd siedet bei — 154° und gefriert bei — 167°. Gasförmiges Stickoxyd ist in Wasser wenig löslich; es löst sich leicht in einer konzentrierten Lösung von Ferrosulfat (SO_4Fe) mit braunschwarzer Farbe (II. T. S. 107—108).

Stickoxyd (NO) ist nicht brennbar; es unterhält zwar die Verbrennung aber nicht in dem Masse wie Stickoxydul (N_2O), sondern eher noch schwächer als selbst Luft. Wenn man Stickoxyd und Sauerstoff (O_2) zusammenbringt, so entsteht bei einem Ueberschusse von Stickoxyd vorwiegend Stickstofftrioxyd (N_2O_3), bei einem Ueberschusse an Sauerstoff vorwiegend Stickstoffperoxyd NO_2 (II.T. S. 68):



$$4\,NO + O_2 = 2\,N_2O_3.$$



$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2.$$

Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser (H_2O) bilden bei einem Ueberschusse an Stickoxyd vorwiegend salpetrige Säure (NO_2H), bei einem Ueberschusse an Sauerstoff vorwiegend Salpetersäure (NO_3H):



$$4\,NO + O_2 + 2\,H_2O = 4\,NO_2H.$$



$$4\,NO + 3\,O_2 + 2\,H_2O = 4\,NO_3H.$$

Da Stickstoff im Minimum dreiwertig, im Maximum fünfwertig (II. T. S. 9) und Sauerstoff zweiwertig ist, so können nicht alle Valenzen des Stickstoffes im Stickoxyd (NO) durch Sauerstoff gebunden sein; es müssen noch 1—3 Valenzen frei sein. Daher geht auch Stickoxyd leicht Verbindungen mit Sauerstoff ein, die mit Wasser (H_2O) salpetrige (NO_2H) resp. Salpetersäure (NO_3H) bilden. Der Stickstoff ist aber in ersterer dreiwertig und in letzterer fünfwertig; derselbe kann also im Stickoxyd wie im freien Zustande drei- und fünfwertig auftreten, weshalb man dem Stickoxyd zweierlei Strukturformeln beilegen muss:

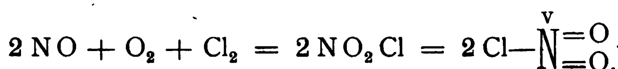


$$-\overset{III}{N} = O \quad \text{oder} \quad \equiv\overset{V}{N} = O.$$

Das Stickoxyd ist demnach eine ungesättigte Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff. Die freien Valenzen können nicht allein durch Sauerstoff, sondern auch durch andere Elemente gesättigt werden. So bildet das Stickoxyd (NO) mit Chlor (Cl_2) Nitrosylchlorid ($NOCl$), mit Sauerstoff (O_2) und Chlor Nitrylchlorid (NO_2Cl):



$$2\,NO + Cl_2 = 2\,NOCl = 2\,Cl-\overset{III}{N} = O.$$



Das Stickoxyd spielt eine gewisse Rolle bei der Schwefelsäurefabrikation und in der analytischen Chemie.

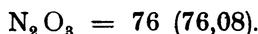
Stickoxydul (N_2O) und Stickoxyd (NO) unterhalten mehr oder weniger intensiv die Verbrennung; sie zerfallen dabei in Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2), der in statu nascendi (I. T. S. 90) die Verbrennung unterhält:

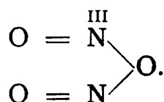




Obwohl also das Dissociationsprodukt beim Stickoxydul mehr durch Stickstoff verdünnt ist, als beim Stickoxyd, so vermag doch ersteres merkwürdigerweise die Verbrennung besser zu unterhalten, als letzteres.

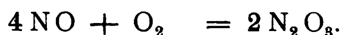
H. **Stickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid.**

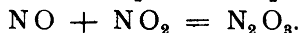




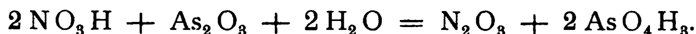
Darstellung.

a) Stickstoffoxyd (NO) vereinigt sich sowohl mit Sauerstoff (O_2), als auch mit Stickstoffperoxyd (NO_2) bei Temperaturen unter — 21° zu Stickstofftrioxyd (N_2O_3):





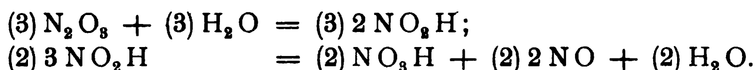
* b) Man übergiesst pulverisiertes Arsenigsäureanhydrid (As_2O_3) in einer geräumigen Retorte mit Salpetersäure (NO_3H) vom spez. Gew. 1,3 und erwärmt, wobei das Arsenigsäureanhydrid zu Arsensäure (AsO_4H_3) oxydiert und die Salpetersäure zu Salpetrigsäureanhydrid reduziert wird:



Die aus der Retorte entweichenden Gase leitet man durch zwei miteinander kommunizierende U-Röhren, von denen die erste mit Wasser von 8° und die andere mit einer Kältemischung gekühlt wird; in der zweiten Röhre kondensiert sich das Stickstofftrioxyd.

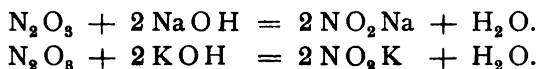
Eigenschaften.

Stickstofftrioxyd (N_2O_3) bildet unter — 21° eine blaue Flüssigkeit, die bei 3,5° siedet. Oberhalb — 21° färbt sie sich braun, indem die Dissociation in farbloses Stickstoffoxyd (NO) und braunrotes Stickstoffperoxyd (NO_2) beginnt. Die Dissociation schreitet mit der Temperatur fort und ist bei 27° eine vollständige. Mit kaltem Wasser bildet das Gas salpetrigsaure Lösung (NO_2H), die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich aber beim Erhitzen, in Salpetersäure (NO_3H) und Stickstoffoxyd (NO) zersetzt:



$$(3)\,N_2O_3 + (3)\,H_2O = (3)\,2\,NO_2H;$$
$$(2)\,3\,NO_2H = (2)\,NO_3H + (2)\,2\,NO + (2)\,H_2O.$$

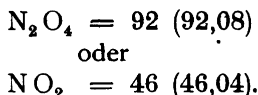
Wenn man das Gas in Natronlauge ($NaOH$) oder Kalilauge (KOH) einleitet, so entsteht Natriumnitrit (NO_2Na) resp. Kaliumnitrit (NO_2K):



$$N_2O_3 + 2\,NaOH = 2\,NO_2Na + H_2O.$$
$$N_2O_3 + 2\,KOH = 2\,NO_2K + H_2O.$$

Es reagiert demnach so, als ob es aus undissociierten Molecülen N_2O_3 bestünde. Bei manchen Reaktionen scheint es überhaupt in nicht dissociiertem Zustande bestehen zu können, so bei der Schwefelsäurefabrikation in den Bleikammern, wo es eine wichtige Rolle spielt (II. T. S. 69—71).

J. Stickstoffperoxyd.



$$N_2O_4 = 92\ (92{,}08)$$
oder
$$NO_2 = 46\ (46{,}04).$$

Darstellung.

a) Wenn man Stickstoffoxyd (NO) mit überschüssigem Sauerstoffe (O_2) in trockenem Zustande mengt, so bildet sich Stickstoffperoxyd:



$$2\,NO + O_2 = N_2O_4 = 2\,NO_2.$$

b) Man trocknet Bleinitrat $(NO_3)_2Pb$, indem man es in einer Porzellanschale unter öfterem Umrühren so hoch erhitzt, dass sich gerade braunrote Dämpfe nur zu entwickeln anfangen; hierauf bringt man es in eine Retorte und erhitzt es höher bis zur Bildung eines Gasstromes. Das Bleinitrat zerfällt dabei in Bleiglätte, Bleioxyd (PbO), Sauerstoff (O_2) und Stickstoffperoxyd:



$$(NO_3)_2Pb = PbO + O + N_2O_4 = PbO + O + 2\,NO_2.$$

Die aus der Retorte entweichenden Gase werden durch eine mit einer Kältemischung stark gekühlte U-Röhre geleitet, in der sich das Stickstoffperoxyd kondensiert. Anfangs ist das Kondensat grün; wechselt man aber nach einiger Zeit die Vorlage, so erhält man eine farblose Flüssigkeit.

Eigenschaften.

Stickstoffperoxyd ist unter 0^0 eine farblose Flüssigkeit; oberhalb 0^0 färbt es sich braun, und die Farbe wird mit steigender Temperatur immer dunkler. Bei 26^0 fängt es zu sieden an und geht in braunrote Dämpfe über. Man hat die Dampfdichte des Stickstoffperoxyds bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; dieselbe erwies sich als variabel. Nach dem Avogadro'schen Gesetze (I. T. S. 15 u. 16) ist das Moleculargewicht *m* der doppelten Dampfdichte *d* gleich:

$$m = 2\,d.$$

Ist *d* variabel, so muss auch *m* variabel sein. Gegen den Siedepunkt nähert sich die Dampfdichte der Formel N_2O_4, ohne sie zu erreichen; mit zunehmender Temperatur nimmt die Dampfdichte ab, nähert sich immer mehr und mehr der Formel NO_2, erreicht dieselbe bei 150^0 und bleibt von da an konstant. Beim Stickstoffperoxyd tritt also bei höheren Temperaturen eine Dissociation der komplizierteren Molecüle N_2O_4 in die einfacheren NO_2 ein (I. T. S. 40). Die Dissociation beginnt schon im flüssigen Zustande; dies geht daraus hervor, 1. dass die Flüssigkeit oberhalb 0^0 braune Farbe annimmt, deren Intensität mit der Dissociation beständig zunimmt; 2. dass die Formel N_2O_4 in Dampfform nicht erreicht wird. Der Dissociationsgrad lässt sich für jede Temperatur aus der bei derselben bestimmten Dampfdichte folgendermassen berechnen. Das Moleculargewicht ist der doppelten Dampfdichte *d* gleich. Ein Molecül wiegt *2 d;* 100 Molecüle wiegen *200 d.* Davon sind *x* Molecüle NO_2, welche $x \cdot NO_2$ wiegen, und *100—x* Molecüle N_2O_4, welche $(100-x) \cdot N_2O_4$ wiegen. Diese beiden Gewichte müssen zusammen so gross sein, wie das Gewicht der 100 Molecüle vom mittlern Moleculargewichte *2 d:*

$$x \cdot NO_2 + (100-x) \cdot N_2O_4 = 200\,d.$$

Setzt man für jede Temperatur die bei derselben gefundene Dampfdichte *d* in die vorhergehende Gleichung ein, so erhält man den zugehörigen Dissociationsgrad *x;* z. B.:

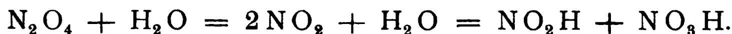
$$x \cdot NO_2 + (100-x) \cdot N_2O_4 = 200\,d$$
$$\text{für } d = 38{,}13 \text{ bei } 26{,}7^0$$
$$x = 34{,}4\,\%\ NO_2$$
$$100-x = 65{,}6\,\%\ N_2O_4.$$

$$x \cdot NO_2 + (100-x) \cdot N_2O_4 = 200\,d$$
$$\text{für } d = 27{,}89 \text{ bei } 80{,}6^0$$
$$x = 78{,}8\,\%\ NO_2$$
$$100-x = 21{,}2\,\%\ N_2O_4.$$

$$x \cdot NO_2 + (100-x) \cdot N_2O_4 = 200\,d$$
$$\text{für } d = 22{,}9 \text{ von ca. } 150^0 \text{ an}$$
$$x = 100\,\%\ NO_2.$$

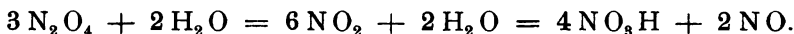
Bei ca. 150^0 ist demnach die Dissociation der Molecüle N_2O_4 in NO_2 eine vollständige; von da an bleibt auch die Dampfdichte konstant.

Stickstoffperoxyd besitzt eine grosse chemische Energie. Es erhöhet die oxydierende Wirkung der Salpetersäure (NO_3H) in der rauchenden Salpetersäure (II. T. S. 106). In kaltem Wasser (H_2O) löst es sich zu salpetriger (NO_2H) und Salpetersäure (NO_3H):



$$N_2O_4 + H_2O = 2\,NO_2 + H_2O = NO_2H + NO_3H.$$

Mit warmem Wasser bildet es Salpetersäure und Stickstoffoxyd (NO), indem salpetrige Säure in der Wärme nicht bestehen kann:



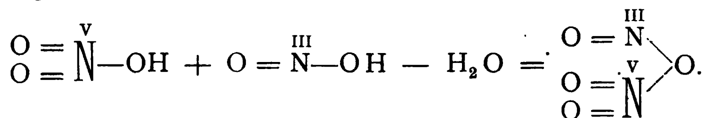
$$3\,N_2O_4 + 2\,H_2O = 6\,NO_2 + 2\,H_2O = 4\,NO_3H + 2\,NO.$$

Mit Alkalien bildet es Salze der salpetrigen und Salpetersäure zugleich, z. B.:



$$N_2O_4 + 2\cdot\underbrace{KOH}_{\text{Kalilauge}} = 2\,NO_2 + 2\,KOH = \underbrace{NO_3K}_{\text{Kaliumnitrat}} + \underbrace{NO_2K}_{\text{Kaliumnitrit}} + H_2O.$$

Stickstoffperoxyd ist also ein gemischtes Anhydrid der salpetrigen und Salpetersäure:



$$\begin{matrix} O = \\ O = \end{matrix} \overset{V}{N}-OH + O = \overset{III}{N}-OH - H_2O = \begin{matrix} O = \overset{III}{N} \\ \begin{matrix} O = \\ O = \end{matrix} \overset{V}{N} \end{matrix} \!\!>\! O.$$

In einem gemischten Anhydride figuriert jedes Säureradikal mit seiner unveränderten Struktur und Valenz (II. T. S. 32), daher ist im Stickstoffperoxyd, dem Salpetrig-Salpetersäureanhydrid, das eine Stickstoffatom, wie in der salpetrigen Säure, dreiwertig, das andere, wie in der Salpetersäure, fünfwertig. Das arithmetische Mittel aus

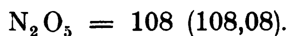
beiden Valenzen, die mittlere Valenz, ist IV, die dem Stickstoffe im dissociierten Peroxyde zukommt:



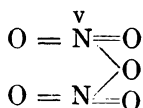
$$O = N = O.$$

Diese Strukturformel stimmt auch mit der Thatsache überein, dass das Stickstoffperoxyd durch Sauerstoff in Gegenwart von Wasser in Salpetersäure ($NO_2 \cdot OH$) und durch Chlor in Salpetersäurechlorid ($NO_2 \cdot Cl$) übergeführt werden kann, wobei noch eine Valenz des Stickstoffes zur Geltung kommt, bis die Maximalvalenz V erreicht wird.

K. Stickstoffpentoxyd, Salpetersäureanhydrid.

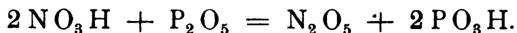


$$N_2O_5 = 108 \ (108{,}08).$$



Darstellung.

Um Salpetersäureanhydrid darzustellen, muss man dem reinen Salpetersäurehydrate (NO_3H) Wasser (H_2O) entziehen. Als wasserentziehendes Mittel benutzt man Phosphorpentoxyd (P_2O_5), welches die stärkste hygroskopische Substanz ist. Zu dem Zwecke mengt man reine Salpetersäure mit pulverförmigem Phosphorpentoxyd ungefähr in dem von der Reaktionsgleichung verlangten Gewichtsverhältnisse in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz, bringt das dickflüssige Gemenge rasch in eine geräumige tubulierte Retorte und lässt es in eine mit Eis umgebene Vorlage abdestillieren. Wenn die Retorte überlaufen wollte, so müsste man sie mit aufgegossenem Wasser vorsichtig kühlen. Es bildet sich Salpetersäureanhydrid, welches sich in der eiskalten Vorlage in Krystallen absetzt, und Metaphosphorsäure (PO_3H), die in der Retorte zurückbleibt:



$$2\,NO_3H + P_2O_5 = N_2O_5 + 2\,PO_3H.$$

Eigenschaften.

Stickstoffpentoxyd (N_2O_5) ist ein weisser, fester, krystallinischer Körper. Es schmilzt bei 30^0 und siedet bei ca. 50^0 unter teilweiser Zersetzung, die auch bei gewöhnlicher Temperatur und ex-

plosiv eintreten kann. In Wasser (H_2O) löst es sich unter starker Erwärmung zu Salpetersäure (NO_3H):



$$N_2O_5 + H_2O = 2\,NO_3H.$$

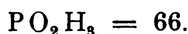
Das Salpetersäureanhydrid wirkt, wie das Hydrat, stark oxydierend.

2. Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

Säureanhydride		Säurehydrate	
Name	**Molecularformel**	**Name**	**Molecularformel**
—	—	*Unterphosphorige Säure*	PO_2H_3
Phosphorigsäureanhydrid	P_2O_3	*Phosphorige Säure*	PO_3H_3
Phosphorsäureanhydrid	P_2O_5	*Phosphorsäure*	PO_4H_3
		Unterphosphorsäure	$P_2O_6H_4$
		Pyrophosphorsäure	$P_2O_7H_4$
		Metaphosphorsäure	PO_3H

A. Unterphosphorige Säure.

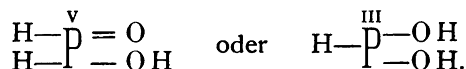
Empirische Formel:



$$PO_2H_3 = 66.$$

Strukturformel.

Durch Metalle lässt sich erfahrungsgemäss nur ein Atom Wasserstoff in der unterphosphorigen Säure ersetzen, weshalb man dieselbe als eine einbasische Säure ansieht. Es sind aber organische Derivate der unterphosphorigen Säure bekannt, die auf eine zweibasische Säure zurückzuführen scheinen (II. T. S. 7, *Fussnote*). Man kann ihr daher zweierlei Strukturformeln beilegen:



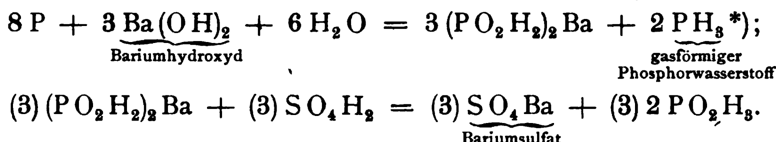
$$\begin{matrix} H- \\ H- \end{matrix} \overset{V}{P} \begin{matrix} = O \\ - OH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad H-\overset{III}{P}\begin{matrix} -OH \\ -OH. \end{matrix}$$

Obwohl die erstere Formel sich auf die Erfahrung stützt und die letztere Formel nur indirekt folgt, so erscheint es doch unbegreiflich, dass der Phosphor auf Grund jener Formel in seiner sauerstoffärmsten Verbindung, in der unterphosphorigen Säure, die Maximalvalenz V hätte, während ihm nach der andern Formel in der gleichen Verbindung, wie zu erwarten wäre, die Minimalvalenz III (II. T. S. 9) zukäme. Für die letztere Formel spricht auch der Umstand, dass die unterphosphorige Säure leicht in Phosphorsäure (PO_4H_3) über-

geht, in der alle Wasserstoffatome in Form von Hydroxyl enthalten sind. Zwar ist die unterphosphorige Säure auch thermochemisch als eine einbasische Säure charakterisiert, allein das thermochemische Kriterium ist nicht unfehlbar.

Darstellung.

Die unterphosphorige Säure wird nach der allgemeinen Methode für die Darstellung von Säuren (I. T. S. 33) gewonnen, nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Salz derselben. Die Salze der unterphosphorigen Säure heissen *Hypophosphite* und entstehen, wenn man Alkalien oder Erdalkalien (I. T. S. 18) mit Phosphor erhitzt (I. T. S. 88). Man stellt nun Bariumhypophosphit $(PO_2H_2)_2Ba$ auf diese Weise dar und macht daraus die unterphosphorige Säure mit der nötigen Menge Schwefelsäure (SO_4H_2) frei:



$$8P + \underbrace{3Ba(OH)_2}_{\text{Bariumhydroxyd}} + 6H_2O = 3(PO_2H_2)_2Ba + 2\underbrace{PH_3}_{\substack{\text{gasförmiger}\\ \text{Phosphorwasserstoff}}}{}^{*)};$$

$$(3)(PO_2H_2)_2Ba + (3)SO_4H_2 = (3)\underbrace{SO_4Ba}_{\text{Bariumsulfat}} + (3)2PO_2H_3.$$

Die Flüssigkeit wird vom unlöslichen Bariumsulfat abfiltriert und durch Abdunsten unter dem Rezipienten einer Luftpumpe konzentriert; aus der konzentrierten Lösung krystallisiert die unterphosphorige Säure in einer Kältemischung in grossen weissen Blättern.

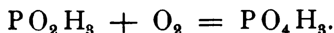
Eigenschaften.

Unterphosphorige Säure (PO_2H_3) ist ein weisser, krystallinischer Körper, der schon bei 17,4° schmilzt; sie wird daher in dickflüssiger Form geführt. Beim Erhitzen zerfällt sie in Phosphorsäure (PO_4H_3) und Phosphorwasserstoff (PH_3):



$$2PO_2H_3 = PO_4H_3 + PH_3.$$

Sie ist ein starkes Reduktionsmittel, indem sie Sauerstoff, auch aus der Luft, aufnimmt und in Phosphorsäure übergeht:



$$PO_2H_3 + O_2 = PO_4H_3.$$

Aus einer Silbernitratlösung (NO_3Ag) fällt sie Silber (Ag) und erzeugt vorübergehend einen Silberspiegel im Reagensglase. Sie reduziert Schwefelsäure (SO_4H_2) zu Schwefeldioxyd (SO_2), ja sogar

---

*) Es bilden sich zugleich noch Spuren von flüssigem (P_2H_4) und festem Phosphorwasserstoff P_4H_2 (I. T. S. 88).

zu Schwefel (S) und fällt aus einer Kupfersulfatlösung (SO_4Cu) beim Erhitzen einen braunroten Niederschlag von Kupferwasserstoff.

Wie die Säure selbst, so wirken auch ihre Salze reduzierend, indem sie Sauerstoff aufnehmen und in die entsprechenden Salze der Phosphorsäure übergehen.

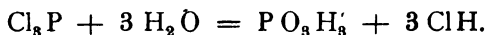
B. **Phosphorige Säure.**



$$PO_3H_3 = 82.$$

Darstellung.

Man trägt Phosphortrichlorid (Cl_3P) in kleineren Portionen in Wasser (H_2O) unter Umrühren ein; wenn die Reaktion zu heftig wird, so taucht man den Kolben zur Dämpfung derselben in kaltes Wasser. Es bildet sich phosphorige Säure (PO_3H_3) und Salzsäure (ClH):



$$Cl_3P + 3\,H_2O = PO_3H_3 + 3\,ClH.$$

Statt des fertigen Phosphortrichlorids kann man Phosphor unter Wasser schmelzen und Chlor einleiten, wobei sich vorgängig Phosphortrichlorid bildet; ein Ueberschuss an Chlor ist zu vermeiden, da sonst in erster Phase Phosphorpentachlorid (Cl_5P) und in zweiter Phase Phosphorsäure (PO_4H_3) entstehen würde.

In jedem Falle erhält man eine wässrige Lösung von phosphoriger Säure und Salzsäure, die man unter der Luftpumpe konzentriert, worauf die phosphorige Säure auskrystallisiert.

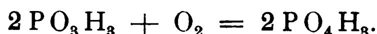
Eigenschaften.

Phosphorige Säure (PO_3H_3) bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 70° schmilzt. Sie zerfliesst an der Luft, weshalb man sie in dickflüssiger Form führt. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Phosphorsäure (PO_4H_3) und Phosphorwasserstoff (PH_3):



$$4\,PO_3H_3 = 3\,PO_4H_3 + PH_3.$$

Sie wirkt stark reduzierend, indem sie Sauerstoff, auch aus der Luft, aufnimmt und in Phosphorsäure übergeht:



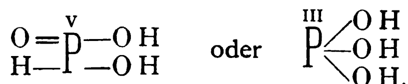
$$2\,PO_3H_3 + O_2 = 2\,PO_4H_3.$$

Aus einer Silbernitratlösung (NO_3Ag) fällt sie Silber und erzeugt vorübergehend einen Silberspiegel im Reagensglase.

Von der unterphosphorigen Säure unterscheidet sie sich in ihren Reaktionen dadurch, dass sie aus einer Kupfersulfatlösung (SO_4Cu) keinen Kupferwasserstoff fällt.

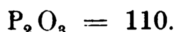
Die Salze der phosphorigen Säure heissen *Phosphite* und entstehen durch Einwirkung der Säure auf Basen; wie die Säure selbst, so wirken auch ihre Salze reduzierend, indem sie Sauerstoff aufnehmen und in die entsprechenden Salze der Phosphorsäure übergehen.

In der phosphorigen Säure lassen sich durch Metalle nur zwei Wasserstoffatome ersetzen, weshalb man sie als eine zweibasische Säure ansieht; es sind aber salzartige organische Derivate (Ester) derselben bekannt, in denen alle drei Wasserstoffatome durch metallorganische Radikale ersetzt sind, weshalb man ihr mit gleichem Rechte zweierlei Formeln zuschreiben kann:

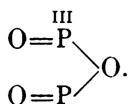


Für die letztere Formel spricht auch der Umstand, dass die unterphosphorige Säure leicht in Phosphorsäure (PO_4H_3) übergeht, in der alle drei Wasserstoffatome in Form von Hydroxyl gebunden sind.

C. Phosphortrioxyd, Phosphorigsäureanhydrid.

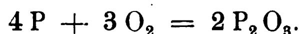


$$P_2O_3 = 110.$$



Darstellung.

Wenn Phosphor bei mangelhaftem Luftzutritte verbrennt, so bildet sich Phosphortrioxyd. Man zieht nun das eine Ende einer Glasröhre zu einer feinen Spitze aus und bringt einige zwischen Fliesspapier getrocknete Phosphorstückchen in die Röhre gegen das verengte Ende derselben hin. Das weitere Ende wird mit einem Aspirator, das engere mit einem Chlorcalciumrohre verbunden und ein langsamer Strom trockener Luft hindurchgesogen, während der Phosphor von aussen schwach erhitzt wird; mit grünem Lichte verbrennt der Phosphor (P) zu Phosphortrioxyd (P_2O_3), das sich im kältern Teile der Röhre absetzt:

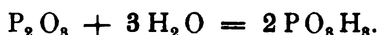


$$4P + 3O_2 = 2P_2O_3.$$

Das Produkt ist wegen eines Gehaltes an Phosphor selbstentzündlich, von dem es durch nochmalige Sublimation befreit werden kann.

Eigenschaften.

Phosphortrioxyd bildet eine weisse flockige, bisweilen auch krystallinische Masse, die sich im Sonnenlichte gelb färbt. In kaltem Wasser (H_2O) löst es sich langsam zu phosphoriger Säure (PO_3H_3):



$$P_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,PO_3H_3.$$

Es schmilzt bei 22,5°. Bei stärkerem Erhitzen verbrennt es an der Luft zu Phosphorpentoxyd (P_2O_5):



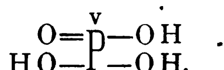
$$P_2O_3 + O_2 = P_2O_5.$$

In einem indifferenten Gase, z. B. in einer Stickstoffatmosphäre, kann man es zum Sieden bei 173° bringen. Die Dampfdichte führt zu der polymeren Formel P_4O_6 (I. T. S. 16), welche aber die gleiche prozentische Zusammensetzung hat, wie die einfache P_2O_3

D. **Phosphorsäure, Orthophosphorsäure** *).



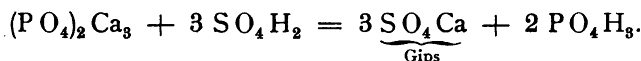
$$PO_4H_3 = 98.$$



$$\begin{matrix} & \overset{V}{} & \\ O= & P & -OH \\ HO- & & -OH. \end{matrix}$$

Darstellung.

a) Phosphorsäure wird nach der allgemeinen Methode für die Darstellung von Säuren (I. T. S. 33) gewonnen, nämlich durch Einwirkung von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (SO_4H_2) bei höherer Temperatur auf tertiäres Calciumphosphat $(PO_4)_2Ca_3$, das ein Hauptbestandteil der Knochenasche und des Phosphorits ist:



$$(PO_4)_2Ca_3 + 3\,SO_4H_2 = 3\,\underbrace{SO_4Ca}_{\text{Gips}} + 2\,PO_4H_3.$$

Phosphor selbst wird ebenfalls aus tertiärem Calciumphosphat und Schwefelsäure gewonnen, wobei sich in erster Phase primäres Calciumphosphat $(PO_4H_2)_2Ca$ bildet (I. T. S. 76). Ob bei der Ein-

*) Orthosäuren heissen Säuren, die so viele Hydroxylgruppen enthalten, als die Wasserstoffverbindung des der Säure zu Grunde liegenden Elementes Wasserstoffatome enthält. Diese Definition richtet sich nach dem praktischen Brauche und nicht nach den theoretisch möglichen, ganz hydroxylierten Säuren.

wirkung von Schwefelsäure auf tertiäres Calciumphosphat primäres Calciumphosphat oder Phosphorsäure entsteht, ist von der Menge Schwefelsäure abhängig, wie aus den bezüglichen Reaktionsgleichungen (I. T. S. 76 u. II. T. S. 124) zu ersehen ist.

Im letztern Falle erhält man Phosphorsäure, in Wasser gelöst, und Gips. Das Produkt wird filtriert, wobei der Gips auf dem Filter bleibt und die Phosphorsäure ins Filtrat übergeht. Dampft man letzteres bis zum spez. Gew. 1,88 ein, so krystallisiert beim Erkalten die Säure aus.

b) Man erhitzt Phosphor mit konzentrierter Salpetersäure (NO_3H), wobei der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert und die Salpetersäure zu niedrigeren Stickoxyden reduziert wird. Eine bestimmte Gleichung lässt sich für diese Reaktion nicht gut schreiben, weil bei derselben verschiedene Stickoxyde entstehen. Auch nach dieser Methode erhält man eine wässrige Lösung, aus der man die Säure wie bei der vorhergehenden Methode zum Krystallisieren bringt.

Eigenschaften.

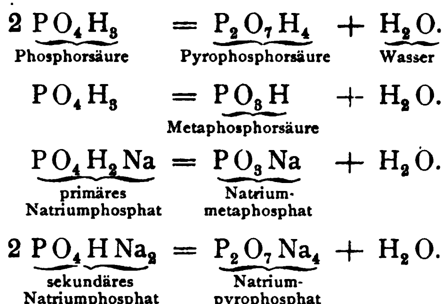
Phosphorsäure (PO_4H_3) bildet weisse Krystalle, die an der Luft zerfliessen; man führt sie daher in dickflüssiger Form. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich. Als dreibasische Säure vermag dieselbe primäre, sekundäre und tertiäre Salze zu bilden, welche *Phosphate* heissen. Die Alkaliphosphate entstehen bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Alkalien und Alkalicarbonate. Aus den Alkaliphosphaten erhält man durch Umsetzung die anderen Phosphate.

Von den Salzen der Phosphorsäure spielt eine mehr oder minder wichtige Rolle: sekundäres Natriumphosphat (PO_4HNa_2), sekundäres Ammoniumnatriumphosphat (PO_4HNaNH_4), Ammoniummagnesiumphosphat (PO_4MgNH_4), primäres Calciumphosphat ($(PO_4H_2)_2Ca$, tertiäres Calciumphosphat $(PO_4)_2Ca_3$, neutrales Aluminiumphosphat (PO_4Al) und verschiedene basische (II. T. S. 11) Aluminiumphosphate von wechselnder Zusammensetzung.

Beim Erhitzen geht die Phosphorsäure nach und nach in Pyrophosphorsäure (II. T. S. 89) und zuletzt in Metaphosphorsäure *) über; unter den gleichen Umständen gehen die primären Phosphate

*) Metasäuren heissen Säuren, die dadurch entstehen, dass je ein Molecül einer Säure je ein Molecül Wasser abspaltet; Metasäuren heissen sie, weil sie zwischen (= μετά) der Säure und ihrem Anhydrite stehen.

in Metaphosphate und die sekundären in Pyrophosphate über; in jedem Falle wird Wasser abgespalten:



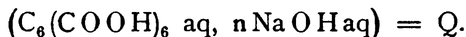
$$\underbrace{2\,PO_4H_3}_{\text{Phosphorsäure}} = \underbrace{P_2O_7H_4}_{\text{Pyrophosphorsäure}} + \underbrace{H_2O.}_{\text{Wasser}}$$

$$PO_4H_3 = \underbrace{PO_3H}_{\text{Metaphosphorsäure}} + H_2O.$$

$$\underbrace{PO_4H_2Na}_{\text{primäres Natriumphosphat}} = \underbrace{PO_3Na}_{\text{Natrium-metaphosphat}} + H_2O.$$

$$\underbrace{2\,PO_4HNa_2}_{\text{sekundäres Natriumphosphat}} = \underbrace{P_2O_7Na_4}_{\text{Natrium-pyrophosphat}} + H_2O.$$

Es muss hier auf eine interessante Thatsache aufmerksam gemacht werden. Wenn man nämlich zu einer *n*-basischen Säure 1 bis *n* Molecüle Alkali nach und nach zusetzt, so sollte nach den üblichen chemischen Ansichten die Neutralisationswärme (II. T. S. 12—14) der hinzugefügten Menge Alkali proportional sein. In manchen Fällen findet die Proportionalität annähernd statt; in anderen Fällen ist die Neutralisationswärme Q grösser, in wieder anderen geringer, als die Proportionalität es verlangt. Z. B. gehört die sechsbasische Mellithsäure $C_6(COOH)_6$ [I. T. S. 102] zur ersten, die zweibasische Schwefelsäure (SO_4H_2) zur zweiten, die dreibasische Phosphorsäure (PO_4H_3) zur dritten Kategorie, wie aus folgenden thermochemischen Gleichungen (I. T. S. 116) zu ersehen:



$$\left(C_6(COOH)_6\,aq,\ n\,NaOH\,aq\right) = Q.$$

für n = 1	Q = 14,8	Cal.
» n = 2	Q = 29,5	»
» n = 3	Q = 44,3	»
» n = 4	Q = 57,9	»
» n = 5	Q = 70,8	»
» n = 6	Q = 83,4	»

d. h. bei der Mellithsäure entwickelt jedes Aequivalent Alkali nahezu gleich viel Neutralisationswärme.



$$(SO_4H_2\,aq,\ n\,NaOH\,aq) = Q.$$

für n = 1	Q = 14,6	Cal.
» n = 2	Q = 31,0	»

d. h. bei der Schwefelsäure liefert das zweite Aequivalent Alkali mehr Neutralisationswärme als das erste.



$$(PO_4H_3aq, \; n\, NaOHaq) = Q.$$

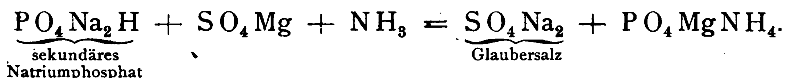
für n = 1 $\quad Q = 14{,}6$ Cal.
» n = 2 $\quad Q = 26{,}3$ »
» n = 3 $\quad Q = 33{,}5$ »

d. h. bei der Phosphorsäure hat das zweite Aequivalent Alkali weniger Neutralisationswärme als das erste und das dritte noch weniger als das zweite zur Folge.

Die allgemeine Erklärung geht dahin, dass man annimmt, im ersten Falle seien alle Metallatome mit der gleichen Energie, im zweiten Falle sei jedes folgende Metallatom mit mehr Energie, im dritten Fall endlich sei jedes folgende Metallatom mit weniger Energie gebunden, als das vorhergehende. Diese allgemeine Erklärung ist im allgemeinen unrichtig; denn wäre z. B. beim Sulfat und Phosphat jedes Metallatom mit einer andern Energie gebunden, so müsste dies auch in den Strukturformeln irgendwie zum Ausdrucke kommen; das liesse sich aber nicht nachweisen, selbst wenn man seine Zuflucht zum Raume nehmen wollte. Eine andere Erklärung, die sich auf die Hydrolyse (I. T. S. 60) stützt, würde auf das Sulfat und ähnliche Fälle nicht passen. Hingegen lassen sich die angeführten Erscheinungen auf Grund meiner Valenztheorie*) ungezwungen erklären und sogar voraussagen; ich werde aber erst im dritten Teile des Leitfadens auf diese Verhältnisse näher eingehen.

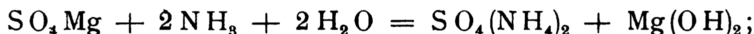
Reaktionen auf Phosphorsäure.

Magnesiumsulfat (SO_4Mg) erzeugt in einer ammoniakalischen Lösung von Phosphorsäure oder phosphorsauren Salzen einen weissen krystallinischen Niederschlag eines Doppelsalzes (II. T. S. 22) von Ammoniummagnesiumphosphat (PO_4MgNH_4), der in Säuren leicht, in Wasser sehr schwer und in verdünntem Ammoniak (NH_3) ganz unlöslich ist; z. B.:



$$\underbrace{PO_4Na_2H}_{\text{sekundäres Natriumphosphat}} + SO_4Mg + NH_3 = \underbrace{SO_4Na_2}_{\text{Glaubersalz}} + PO_4MgNH_4.$$

Ammoniak erzeugt aber auch einen weissen Niederschlag von Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$ in Magnesiumsalzen:



$$SO_4Mg + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = SO_4(NH_4)_2 + Mg(OH)_2;$$

*) Das Parallelogramm der Kräfte als Grundlage des periodischen Systems in der Chemie. Zürich, Verlag von E. Speidel. — *Z. anorg. Chem.* Band XII (1897) p. 164. — *Naturwissenschaftliche Wochenschrift*, Band XIV (1899), Nr. 10, 22 u. 28.

um dies zu verhindern, muss Salmiak, Chlorammonium ($Cl NH_4$) hinzugefügt werden, das mit Magnesiumhydroxyd ein lösliches Doppelsalz von Ammoniummagnesiumchlorid bildet:



$$Mg(OH)_2 + 3\,ClNH_4 = Cl_2Mg \cdot ClNH_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

Molybdänsaures Ammonium erzeugt in Lösungen von Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen einen gelben, krystallinischen Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium, der eine komplizierte Zusammensetzung hat; man muss das Reagens (I. T. S. 39) im Ueberschusse anwenden.

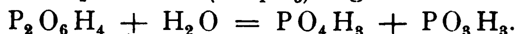
* E. Unterphosphorsäure.



$$P_2O_6H_4 = 162.$$

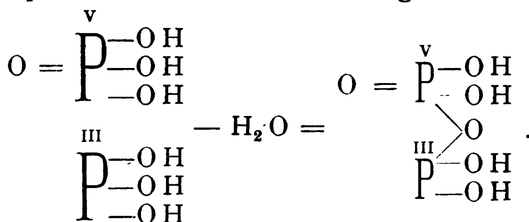
Darstellung.

Bei der Oxydation des Phosphors an feuchter Luft zum Zwecke der Ozondarstellung (I. T. S. 45) bilden sich saure Dämpfe von phosphoriger (PO_3H_3), Phosphor- (PO_4H_3) und Unterphosphorsäure ($P_2O_6H_4$), welche die Glasglocke erfüllen, sich nach und nach im Wasser lösen und ihm saure Reaktion verleihen. Neutralisiert man die saure Flüssigkeit mit Natronlauge ($NaOH$) oder Soda (CO_3Na_2), so krystallisiert das Dinatriumhypophosphat ($P_2O_6H_2Na_2$). Durch Umsetzung mit Bleiacetat $(C_2H_3O_2)_2Pb$ erhält man aus dem Natriumsalz das Bleisalz ($P_2O_6Pb_2$), aus dem man die Säure mit Schwefelwasserstoff (H_2S) frei macht (I. T. S. 65). Man erhält auf diese Weise eine wässrige Lösung, aus der die Säure beim Abdunsten unter der Luftpumpe krystallisiert. In Lösung nimmt sie beim Erhitzen, namentlich in Gegenwart von Salzsäure (ClH) oder Schwefelsäure (SO_4H_2), Wasser (H_2O) auf und geht in phosphorige (PO_3H_3) und Phosphorsäure (PO_4H_3) zugleich über:

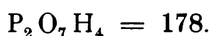


$$P_2O_6H_4 + H_2O = PO_4H_3 + PO_3H_3.$$

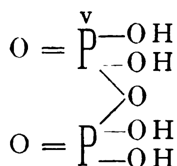
Man kann deshalb die Unterphosphorsäure als erstes gemischtes äusseres Anhydrid der phosphorigen und Phosphorsäure ansehen und ihr eine dementsprechende Strukturformel beilegen:



F. Pyrophosphorsäure.

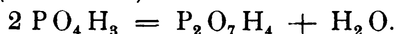


$P_2O_7H_4 = 178.$



Darstellung.

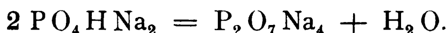
a) Pyrophosphorsäure entsteht, wenn man Orthophosphorsäure (PO_4H_3) auf 215° erhitzt, wobei zwei Molecüle Orthosäure ein Molecül Wasser (H_2O) abspalten und sich zu einem Molecül Pyrosäure vereinigen (II T. S. 89):



$$2\,PO_4H_3 = P_2O_7H_4 + H_2O.$$

Die Reaktion ist zu Ende, wenn eine Probe in Wasser gelöst und mit Ammoniak (NH_3) neutralisiert auf Zusatz von Höllensteinlösung (NO_3Ag) einen rein weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber ($P_2O_7Ag_4$) giebt; denn so lange noch unveränderte Phosphorsäure dabei ist, erhält man einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silber (PO_4Ag_3).

* b) Man glüht sekundäres phosphorsaures Natrium (PO_4HNa_2), wobei dasselbe Wasser abspaltet und in pyrophosphorsaures Natrium übergeht:

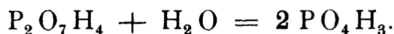


$$2\,PO_4HNa_2 = P_2O_7Na_4 + H_2O.$$

Durch Umsetzung mit essigsaurem Blei $(C_2H_3O_2)_2Pb$ erhält man aus dem Natriumsalz das Bleisalz ($P_2O_7Pb_2$), aus dem man die Säure durch Schwefelwasserstoffsäure (H_2S) frei macht (I. T. S. 65). Man erhält auf diese Weise eine wässrige Lösung, aus der die Säure beim Abdunsten unter der Luftpumpe krystallisiert.

Eigenschaften.

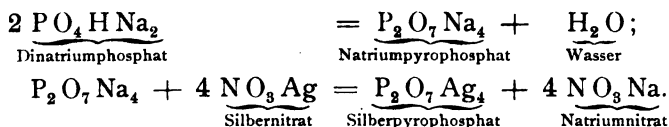
Pyrophosphorsäure ($P_2O_7H_4$) bildet eine glasige Masse von undeutlichen Krystallen, die sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung nimmt beim Erhitzen, namentlich in Gegenwart von Salzsäure (ClH) oder Schwefelsäure (SO_4H_2), Wasser (H_2O) leicht auf und geht dabei in Phosphorsäure (PO_4H_3) über:



$$P_2O_7H_4 + H_2O = 2\,PO_4H_3.$$

Die Pyrophosphorsäure ist daher als das erste äussere Anhydrid der Phosphorsäure anzusehen. Jene ist selbst eine vierbasische

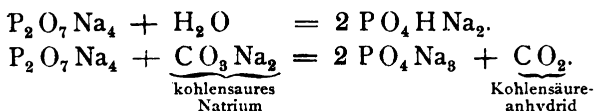
Säure, bildet aber nur zwei Reihen von Salzen (I. T. S. 76), nämlich sekundäre und neutrale; in den sekundären Salzen sind nur zwei, in den neutralen alle vier Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt. Die Salze heissen *Pyrophosphate.* Die Alkalisalze entstehen durch Glühen der sekundären Alkaliphosphate; durch Umsetzung erhält man aus den Alkalisalzen die anderen Salze, z. B.:



$$2\,\underbrace{PO_4HNa_2}_{\text{Dinatriumphosphat}} = \underbrace{P_2O_7Na_4}_{\text{Natriumpyrophosphat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}};$$

$$P_2O_7Na_4 + 4\,\underbrace{NO_3Ag}_{\text{Silbernitrat}} = \underbrace{P_2O_7Ag_4}_{\text{Silberpyrophosphat}} + 4\,\underbrace{NO_3Na}_{\text{Natriumnitrat}}.$$

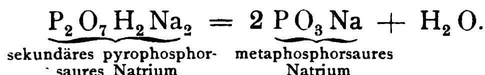
Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Zusammenschmelzen mit Alkalien gehen die Pyrophosphate in Phosphate über, z. B.:



$$P_2O_7Na_4 + H_2O = 2\,PO_4HNa_2.$$

$$P_2O_7Na_4 + \underbrace{CO_3Na_2}_{\text{kohlensaures Natrium}} = 2\,PO_4Na_3 + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure-anhydrid}}.$$

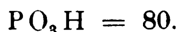
Die sekundären Salze gehen beim Glühen in Salze der Metaphosphorsäure (PO_3H) über:



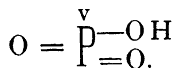
$$\underbrace{P_2O_7H_2Na_2}_{\text{sekundäres pyrophosphorsaures Natrium}} = 2\,\underbrace{PO_3Na}_{\text{metaphosphorsaures Natrium}} + H_2O.$$

Von der Phosphorsäure unterscheidet sich die Pyrophosphorsäure in ihren Reaktionen noch dadurch, dass ihre Salze auf Zusatz einer Höllensteinlösung (NO_3Ag) einen weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat ($P_2O_7Ag_4$) geben, während die Phosphate unter gleichen Umständen einen gelben Niederschlag von Silberphosphat (PO_4Ag_3) liefern.

G. Metaphosphorsäure.



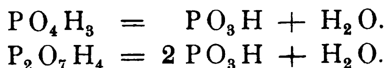
$$PO_3H = 80.$$



$$O = \overset{V}{P}\begin{matrix}-OH \\ =O.\end{matrix}$$

Darstellung.

a) Man erhitzt Phosphorsäure (PO_4H_3) oder Pyrophosphorsäure ($P_2O_7H_4$), bis kein Wasser (H_2O) mehr entweicht:



$$PO_4H_3 = PO_3H + H_2O.$$

$$P_2O_7H_4 = 2\,PO_3H + H_2O.$$

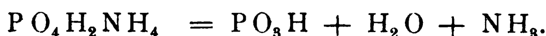
Auch durch Glühen der Ammoniumsalze der Phosphorsäure erhält man zuletzt Metaphosphorsäure:



$$\underbrace{PO_4(NH_4)_3}_{\text{tertiäres Ammoniumphosphat}} = \underbrace{PO_4H(NH_4)_2}_{\text{sekundäres Ammoniumphosphat}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}};$$



$$PO_4H(NH_4)_2 = \underbrace{PO_4H_2NH_4}_{\text{primäres Ammoniumphosphat}} + NH_3;$$



$$PO_4H_2NH_4 = PO_3H + H_2O + NH_3.$$

* b) Wenn man Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) in kaltem Wasser (H_2O) löst, so entsteht eine Lösung von Metaphosphorsäure (PO_3H):



$$P_2O_5 + H_2O = 2\,PO_3H.$$

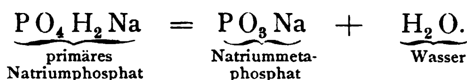
Die Lösung geht aber beim Stehen langsam und beim Kochen schnell in Phosphorsäure über:



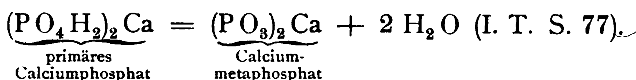
$$PO_3H + H_2O = PO_4H_3.$$

Eigenschaften.

Metaphosphorsäure (PO_3H) ist eine weisse, eisige oder glasige, hygroskopische Masse, die sich in Wasser leicht löst und, wie gesagt, unter Wasseraufnahme in Phosphorsäure (PO_4H_3) übergeht. Die Metaphosphorsäure ist daher als inneres Anhydrid der Phosphorsäure anzusehen. Die Salze der Metaphosphorsäure heissen *Metaphosphate* und werden durch Glühen der primären Phosphate gewonnen, z. B.:



$$\underbrace{PO_4H_2Na}_{\text{primäres Natriumphosphat}} = \underbrace{PO_3Na}_{\text{Natriummetaphosphat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

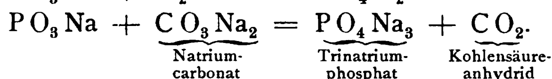


$$\underbrace{(PO_4H_2)_2Ca}_{\text{primäres Calciumphosphat}} = \underbrace{(PO_3)_2Ca}_{\text{Calciummetaphosphat}} + 2\,H_2O \text{ (I. T. S. 77).}$$

Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Zusammenschmelzen mit Alkalien gehen die Metaphosphate in Phosphate über, z. B.:



$$PO_3Na + H_2O = PO_4H_2Na.$$

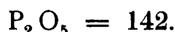


$$PO_3Na + \underbrace{CO_3Na_2}_{\text{Natriumcarbonat}} = \underbrace{PO_4Na_3}_{\text{Trinatriumphosphat}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäureanhydrid}}.$$

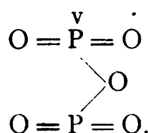
Von allen Säuren des Phosphors unterscheidet sich die Metaphosphorsäure deutlich dadurch, dass die Säure selbst und ihre mit Essigsäure ($CH_3 \cdot COOH$) angesäuerten Salze eine frische Eiweisslösung koagulieren (zum Gerinnen bringen).

Von den Salzen der Metaphosphorsäure sind nicht weniger als fünf verschiedene Reihen bekannt, die von der Metaphosphorsäure (PO_3H) selbst und Polymeren derselben, $P_2O_6H_2$, $P_3O_9H_3$, $P_4O_{12}H_4$ und $P_6O_{18}H_6$, derivieren. Thermochemisch (II. T. S. 12 bis 14) konnte keine bestimmte Charakteristik der Metaphosphorsäure gegeben werden, weil bei der Reaktion der Säure mit Alkalien die Salze sich beständig polymerisieren und ineinander umwandeln.

H. Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid.



$$P_2O_5 = 142.$$



Darstellung.

Man verbrennt Phosphor (P) in überschüssiger, trockener Luft; die Verbrennung wird im kleinen in Glasgefässen und im grossen in Eisenblechgefässen ausgeführt:

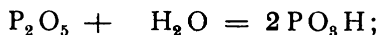


$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5.$$

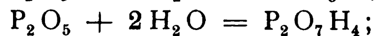
Eigenschaften.

Phosphorpentoxyd (P_2O_5) bildet eine weisse, flockige Masse, die aus einer amorphen und einer krystallinischen Modifikation besteht. Die beiden Modifikationen gehen leicht ineinander über. Bei 250° sublimiert (I. T. S. 49) die krystallinische Modifikation, die bei ca. 400° in die amorphe übergeht; bei weiterem Erhitzen verwandelt sich die amorphe zurück in die krystallinische Modifikation, so dass der Dampf sich in der krystallinischen Modifikation kondensiert. Die Molecularformel P_2O_5 beruht nicht auf der Dampfdichte (I. T. S. 16), sondern auf der dem Phosphor in seinen höchsten Sauerstoffverbindungen zukommenden Maximalvalenz, wie die Molecularformel P_2O_3 für Phosphorigsäureanhydrid (II. T. S. 124) auf der dem Phosphor in seinen niedrigsten Sauerstoffverbindungen zukommenden Minimalvalenz beruht. Phosphorpentoxyd ist die stärkste hygroskopische Substanz, die es überhaupt giebt, und wird als solche zum Trocknen von Gasen verwendet; es ist aber teurer, als die anderen Trockenmittel. Mit Wasser (H_2O) geht es durch das

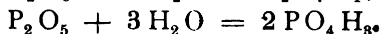
Stadium der Meta- (PO_3H) und Pyrophosphorsäure ($P_2O_7H_4$) in Orthophosphorsäure (PO_4H_3) über:



$$P_2O_5 + H_2O = 2\,PO_3H;$$

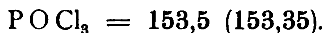


$$P_2O_5 + 2\,H_2O = P_2O_7H_4;$$

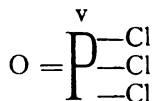


$$P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,PO_4H_3.$$

* I. Phosphorsäurechlorid, Phosphoroxychlorid.



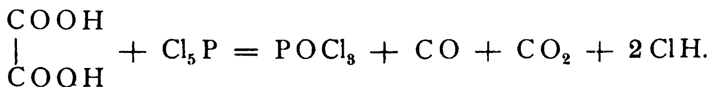
$$POCl_3 = 153{,}5\ (153{,}35).$$



$$\overset{\text{v}}{\mathrm{O=P}}\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\-Cl\end{matrix}$$

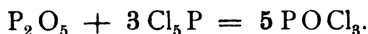
Darstellung.

a) Wenn man Phosphorpentachlorid (Cl_5P) auf eine Säure einwirken lässt, so bildet sich in der Regel ein Chlorid der betr. Säure und Phosphoroxychlorid (II. T. S. 51 u. 52), welches eben das Chlorid der Phosphorsäure (PO_4H_3) ist. Im vorliegenden Falle eignet sich am besten die Oxalsäure (Kleesäure) $C_2O_4H_2$, weil sie gasförmige Nebenprodukte liefert, die sich als solche leicht verflüchtigen und vom Phosphoroxychlorid trennen lassen. Zu dem Zwecke bringt man Oxalsäure in eine tubulierte Retorte und setzt die von der Reaktionsgleichung verlangte Menge Phosphorpentachlorid hinzu, vermischt das Gemenge mit einem Glasstabe, erhitzt es und kondensiert die sich entwickelnden Dämpfe in einer gut gekühlten tubulierten Vorlage, durch deren Tubulus die gasförmigen Nebenprodukte zum Abzuge abgeleitet werden; als solche sind Kohlenmonoxyd (CO), Kohlendioxyd (CO_2) und Salzsäure (ClH) zu nennen:



$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + Cl_5P = POCl_3 + CO + CO_2 + 2\,ClH.$$

b) Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) und Phosphorpentachlorid (Cl_5P) liefern beim Erhitzen ebenfalls Phosphoroxychlorid ($POCl_3$):



$$P_2O_5 + 3\,Cl_5P = 5\,POCl_3.$$

Eigenschaften.

Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) ist eine leicht bewegliche, helle Flüssigkeit, die an der Luft raucht und erstickend riechende Dämpfe entwickelt; sie besitzt das spez. Gew. 1,712 und siedet bei 107,5°.

Wie jedes Säurechlorid (II. T. S. 52), so bildet auch Phosphoroxychlorid mit Wasser (H_2O) die zugehörige Säure, in dem Falle Phosphorsäure (PO_4H_3), und Salzsäure (ClH):



$$POCl_3 + 3H_2O = PO_4H_3 + 3ClH.$$

Phosphorpentoxyd (P_2O_5) und Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) bilden wichtige Reagentien sowohl in der organischen als auch in der anorganischen Chemie (II. T. S. 119), wo es sich darum handelt, hydroxylierten Körpern die Elemente des Wassers zu entziehen.

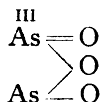
3. Sauerstoffverbindungen des Arsens.

Säureanhydride		Säurehydrate	
Name	**Molecularformel**	**Name**	**Molecularformel**
Arsenigsäureanhydrid	As_2O_3	*Arsenige Säure*	AsO_3H_3
Arsensäureanhydrid	As_2O_5	*Arsensäure*	AsO_4H_3
		Pyroarsensäure	$As_2O_7H_4$
		Metaarsensäure	AsO_3H

A. Arsenigsäureanhydrid, Arsenik.



$$As_2O_3 = 198.$$



Darstellung.

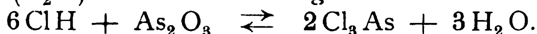
Arsenigsäureanhydrid kommt in der Natur vor, aber in unausreichender Quantität; es muss daher auf chemischem Wege gewonnen werden. Das geschieht beim Rösten arsenhaltiger Erze; wie $FeAs_2$, $FeSAs$, $NiAs_2$, $NiSAs$, $CoAs_2$, $CoSAs$, zum Zwecke der Metallgewinnung (II. T. S. 45), wobei das Arsen zu Arsenigsäureanhydrid verbrennt, welches sich mit dem Hüttenrauche verflüchtigt, der eine ausgiebige Quelle für Arsenik ist. Der Hüttenrauch wird in gemauerte Kanäle, Giftkammern, geleitet, wo sich der Arsenik als sogenanntes Giftmehl absetzt und gesammelt wird. Zur vollständigen Reinigung wird der Arsenik nochmals aus eisernen Zylindern sublimiert (I. T. S. 49).

Arsenik entsteht auch beim Verbrennen von Arsen und bei der Oxydation von Arsen mit verdünnter Salpetersäure NO_3H (II. T. S 105).

Eigenschaften.

Arsenik ist ein weisser, fester Körper, der in drei Formen bekannt ist: amorph, rhombisch und monoklin. Bei der Sublimation erhält man amorphen Arsenik als durchsichtige glasige Masse, die beim Stehen nach und nach ein porzellanartiges Aussehen bekommt und in die stabilere rhombische Form übergeht. Wenn man amorphen Arsenik in heisser Salzsäure (ClH) löst, so scheidet sich derselbe beim Erkalten aus der salzsauren Lösung in rhombischer Form aus, wobei die Lösung im Dunkeln stark leuchtet. Löst man den porzellanartigen Arsenik in Salzsäure auf, so bekommt man beim Auskrystallisieren wieder die gleiche rhombische Form, aber es findet dabei kein Leuchten statt. Das Selbstleuchten der Lösung des glasartigen Arseniks entspricht daher dem Uebergange der amorphen in die krystallinische Form, der auch von einer Wärmetönung (I. T. S. 115) begleitet ist. Die monokline Form erhält man, wenn man eine heisse, stark konzentrierte Lösung herstellt, so dass die Krystallbildung schon bei höherer Temperatur, etwa oberhalb 200°, eintritt. In beiden Krystallformen kommt Arsenik in der Natur vor. Man kann alle drei Formen neben einander erhalten, indem man Arsenik in eine Glasröhre einschmilzt und letztere bis zur Hälfte in Sand steckt, den man auf 400° erhitzt. Nach dem Erkalten findet man im untern, erhitzten Teile der Röhre amorphen, im mittlern Teile monoklinen und im obern Teile rhombischen Arsenik. Beim Erhitzen geht also der rhombische Arsenik in amorphen über; umgekehrt geht beim Erkalten der amorphe in rhombischen über, immer aber durch Vermittlung der monoklinen Form. Der krystallinische Arsenik sublimiert unter gewöhnlichem Drucke direkt, ohne vorher zu schmelzen, hingegen schmilzt der amorphe Arsenik vorher.

Dem Arsenik kommt die empirische Formel (As_2O_3) zu. Die Dampfdichte entspricht bis 800° der polymeren Formel As_4O_6 (I. T. S. 16); oberhalb dieser Temperatur tritt eine Dissociation ein, die bei 1800° eine vollständige ist, wo die Dampfdichte der einfachen Formel As_2O_3 entspricht (I. T. S. 40). Gleichwohl behält man für alle Aggregatzustände und Temperaturen die einfache Formel As_2O_3 und den ihr entsprechenden Namen *Arsentrioxyd* bei, weil dieselbe bequemer und auch ausreichend für alle in Betracht kommenden Reaktionsgleichungen ist. Arsenik löst sich schwer in Wasser (H_2O), hingegen leicht in Salzsäure (ClH). Beim Eindampfen der salzsauren Lösung bildet sich ein wenig Arsentrichlorid (Cl_3As), das beim Verdünnen mit Wasser (H_2O) unter Rückbildung des Arseniks zersetzt wird:

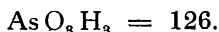


$$6\,ClH + As_2O_3 \rightleftarrows 2\,Cl_3As + 3\,H_2O.$$

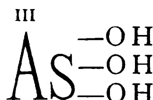
Je nachdem mehr oder weniger Wasser dabei ist, findet die Reaktion im Sinne des untern oder obern Pfeiles statt. Die wässrige Lösung des Arseniks zeigt eine schwach saure Reaktion; mit Basen bildet Arsenik Salze der arsenigen Säure (AsO_3H_3). Er vermag aber auch mit Säuren Salze zu bilden; als solches Salz ist das Arsentrichlorid (Cl_3As) anzusehen, in dem der Wasserstoff der Salzsäure (ClH) durch Arsen ersetzt ist. Arsenik ist giftig und wird zu verbrecherischen Zwecken verwendet, weil er als Rattengift am zugänglichsten ist; hingegen kommt man in der internen Medizin mit Recht immer mehr und mehr vom Arsenik ab. Als Gegengift dient eine Mixtur von Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$ und Magnesia usta (MgO), die mit Arsenik eine unlösliche Verbindung bilden, die als solche in das Blut nicht übergehen kann. Man kann sich an den Arsenikgenuss bis zu einem gewissen Grade gewöhnen, indem man mit minimen Quantitäten anfängt und die Dosis steigert, aber es ist eine sehr üble Gewohnheit.

In der Technik verwendet man Arsenik zur Fabrikation von gewissen Glas- und Farbensorten. Die arsenikhaltigen Farben sind gesundheitswidrig und giftig.

B. **Arsenige Säure.**

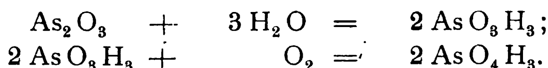


$$AsO_3H_3 = 126.$$



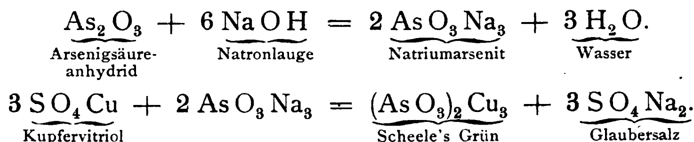
$$\overset{III}{As}\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

Arsenige Säure ist frei nicht bekannt, aber wahrscheinlich in der wässrigen Lösung ihres Anhydrides enthalten, die saure Reaktion zeigt und sich leicht zu Arsensäure (AsO_4H_3) oxydiert:



$$As_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,AsO_3H_3;$$
$$2\,AsO_3H_3 + O_2 = 2\,AsO_4H_3.$$

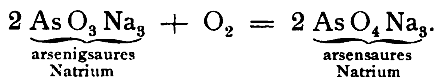
Ihre Salze heissen *Arsenite*. Die Alkalisalze entstehen, wenn man Arsenigsäureanhydrid in Alkalien auflöst; durch Umsetzung erhält man aus den Alkalisalzen die anderen Salze, z. B.:



$$\underbrace{As_2O_3}_{\text{Arsenigsäure-anhydrid}} + \underbrace{6\,NaOH}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{2\,AsO_3Na_3}_{\text{Natriumarsenit}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

$$\underbrace{3\,SO_4Cu}_{\text{Kupfervitriol}} + 2\,AsO_3Na_3 = \underbrace{(AsO_3)_2Cu_3}_{\text{Scheele's Grün}} + \underbrace{3\,SO_4Na_2}_{\text{Glaubersalz}}.$$

Manche Salze zeigen eine abweichende Zusammensetzung und repräsentieren sich als Derivate einer metaarsenigen Säure AsO_2H (II. T. S. 125), die aber im freien Zustande nicht bekannt ist. Die Lösungen der Arsenite nehmen leicht Sauerstoff (O_2) auf und gehen in Salze der Arsensäure (AsO_4H_3) über, z. B.:



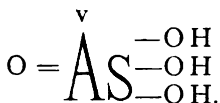
$$\underbrace{2\,AsO_3Na_3}_{\text{arsenigsaures Natrium}} + O_2 = \underbrace{2\,AsO_4Na_3}_{\text{arsensaures Natrium}}.$$

Die arsenige Säure selbst und ihre Salze sind starke Reduktionsmittel und werden als solche in der Chemie angewendet.

C. **Orthoarsensäure** oder kurz **Arsensäure.**



$$AsO_4H_3 = 142.$$

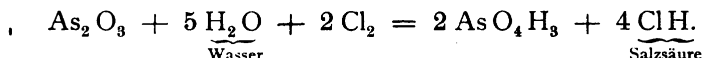


$$O = \overset{v}{As}\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH.\end{matrix}$$

Darstellung.

a) Man erhitzt Arseniksäureanhydrid (As_2O_3) mit konzentrierter Salpetersäure (NO_3H), wobei ersteres zu Arsensäure (AsO_4H_3) oxydiert und letztere zu niedrigen Stickoxyden reduziert wird.

* b) Bei der Einwirkung von Königswasser (II. T. S. 110) oder freiem Chlor (Cl_2) auf Arsenik (As_2O_3) in Gegenwart von Wasser entsteht ebenfalls Arsensäure (AsO_4H_3):



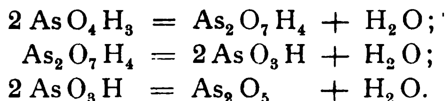
$$As_2O_3 + 5\,\underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + 2\,Cl_2 = 2\,AsO_4H_3 + 4\,\underbrace{ClH}_{\text{Salzsäure}}.$$

In jedem Falle erhält man eine wässrige Lösung von Arsensäure, die bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Molecül Wasser auf zwei Molecüle Säure krystallisiert: $2\,AsO_4H_3 + H_2O$; bei 100^0 giebt sie das Krystallwasser ab, ohne den krystallinischen Zustand ganz einzubüssen.

Eigenschaften.

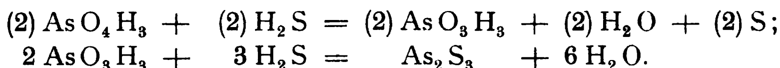
Arsensäure (AsO_4H_3) ist eine weisse, feste, krystallinische Substanz, die in Wasser (H_2O) leicht löslich ist. Die Salze der Arsensäure heissen *Arseniate* und entstehen durch Einwirkung der Säure auf Basen oder durch Oxydation der entsprechenden Arsenite. Beim Erhitzen geht sie zuerst in Pyroarsensäure ($As_2O_7H_4$), dann

in Metaarsensäure (AsO_3H) und zuletzt in Arsensäureanhydrid (As_2O_5) über:



$$2\,AsO_4H_3 = As_2O_7H_4 + H_2O;$$
$$As_2O_7H_4 = 2\,AsO_3H + H_2O;$$
$$2\,AsO_3H = As_2O_5 + H_2O.$$

Von der Phosphorsäure (PO_4H_3) unterscheidet sich die Arsensäure deutlich dadurch, dass Schwefelwasserstoff (H_2S) aus ihr einen gelben Niederschlag von Arsentrisulfid (As_2S_3) fällt, wobei sie vorgängig unter Ausscheidung von Schwefel (S) zu arseniger Säure (AsO_3H_3) reduziert wird:



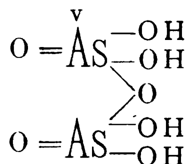
$$(2)\,AsO_4H_3 + (2)\,H_2S = (2)\,AsO_3H_3 + (2)\,H_2O + (2)\,S;$$
$$2\,AsO_3H_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 6\,H_2O.$$

Von der arsenigen Säure unterscheidet sich die Arsensäure dadurch, dass sie keine Reduktionswirkungen auszuüben vermag. Wie jede Arsenverbindung, so ist auch die Arsensäure giftig; sie findet Verwendung in der Farbenindustrie.

D. **Pyroarsensäure.**



$$As_2O_7H_4 = 266.$$



Darstellung.

Man erhitzt Arsensäure (AsO_4H_3) bis auf 180°, wobei je zwei Molecüle Säure je ein Molecül Wasser (H_2O) abspalten und sich zu Pyroarsensäure vereinigen (II. T. S. 89):



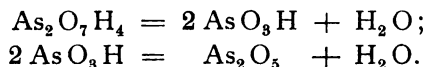
$$2\,AsO_4H_3 = As_2O_7H_4 + H_2O.$$

Die Pyroarsensäure ist eine weisse, krystallinische Substanz, die in Wasser leicht löslich ist; sie geht aber in wässriger Lösung unter Wasseraufnahme in Arsensäure über:



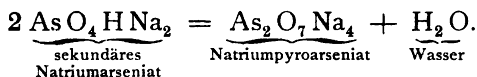
$$As_2O_7H_4 + H_2O = 2\,AsO_4H_3.$$

Beim Erhitzen geht die Pyroarsensäure zuerst in Metaarsensäure (AsO_3H) und dann in Arsensäureanhydrid (As_2O_5) über:



$$As_2O_7H_4 = 2\,AsO_3H + H_2O;$$
$$2\,AsO_3H = As_2O_5 + H_2O.$$

Die Salze der Pyroarsensäure heissen *Pyroarseniate* und entstehen, analog den Pyrophosphaten, durch Erhitzen der sekundären Salze der Orthosäure, z. B.:

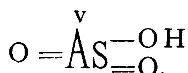


$$\underbrace{2\,AsO_4HNa_2}_{\text{sekundäres Natriumarseniat}} = \underbrace{As_2O_7Na_4}_{\text{Natriumpyroarseniat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

E. **Metaarsensäure.**



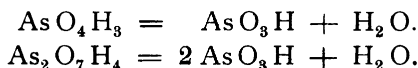
$$AsO_3H = 124.$$



$$O = \overset{v}{As} \begin{matrix} -OH \\ =O. \end{matrix}$$

Darstellung.

Man erhitzt Arsensäure (AsO_4H_3) oder Pyroarsensäure ($As_2O_7H_4$) bis auf 200°:



$$AsO_4H_3 = AsO_3H + H_2O.$$
$$As_2O_7H_4 = 2\,AsO_3H + H_2O.$$

Metaarsensäure bildet eine weisse, krystallinische Substanz, die sich in Wasser (H_2O) leicht löst und in Arsensäure übergeht:



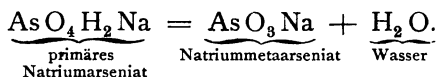
$$AsO_3H + H_2O = AsO_4H_3.$$

Beim Erhitzen geht die Metaarsensäure in Arsensäureanhydrid (As_2O_5) über, während die ihr entsprechende Metaphosphorsäure (PO_3H) kein Anhydrid liefert:



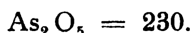
$$2\,AsO_3H = As_2O_5 + H_2O.$$

Die Salze der Metaarsensäure heissen *Metaarseniate* und entstehen, analog den Metaphosphaten, durch Erhitzen der primären Salze der Orthosäure, z. B.:

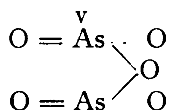


$$\underbrace{AsO_4H_2Na}_{\text{primäres Natriumarseniat}} = \underbrace{AsO_3Na}_{\text{Natriummetaarseniat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

F. Arsenpentoxyd, Arsensäureanhydrid.



$$As_2O_5 = 230.$$



Darstellung.

Man erhitzt Arsensäure (AsO_4H_3) oder Pyroarsensäure ($As_2O_7H_4$) oder aber Metaarsensäure (AsO_3H) zur Rotglut:



$$2\,AsO_4H_3 = As_2O_5 + 3\,H_2O.$$

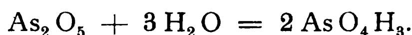


$$As_2O_7H_4 = As_2O_5 + 2\,H_2O.$$



$$2\,AsO_3H = As_2O_5 + H_2O.$$

Arsensäureanhydrid ist eine weisse, glasige Masse, die sich in Wasser (H_2O) langsam zu Arsensäure löst:



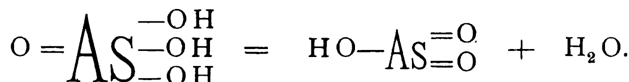
$$As_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,AsO_4H_3.$$

Beim Erhitzen zerfällt es oberhalb der Rotglut in Arsenigsäureanhydrid (As_2O_3) und Sauerstoff (O_2):

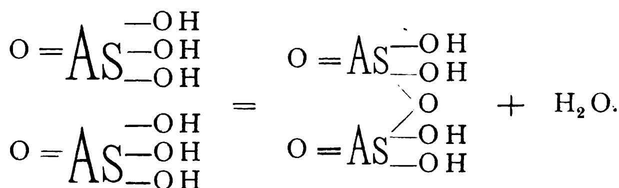


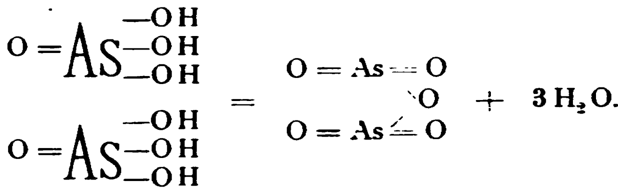
$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2.$$

Man kann die Metaarsensäure (AsO_3H) als inneres Anhydrid der Arsensäure (AsO_4H_3) auffassen, weil die Anhydridbildung innerhalb ein und desselben Moleculs stattfindet:



Dementsprechend ist Pyroarsensäure ($As_2O_7H_4$) als das erste äussere und Arsenpentoxyd (As_2O_5) als das zweite äussere Anhydrid der Arsensäure (AsO_4H_3) anzusehen, weil bei denselben die Anhydridbildung sich zwischen zwei Molecülen vollzieht:



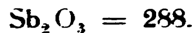


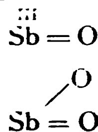
Alle Sauerstoffverbindungen des Arsens lassen sich durch Wasserstoff in statu nascendi im Marsh'schen Apparate I. T. S. 93 *zu Arsenwasserstoff* (AsH_3) *und durch glühende Kohle zu Arsen reduzieren* (II. T. S. 45).

4. Sauerstoffverbindungen des Antimons.

Säureanhydride		Säurehydrate	
Name	Molecularformel	Name	Molecularformel
Antimontrioxyd	Sb_2O_3	*Antimonige Säure*	SbO_3H_3
—	—	*Metaantimonige Säure*	SbO_2H
Antimontetroxyd	Sb_2O_4	—	—
Antimonpentoxyd	Sb_2O_5	*Antimonsäure*	SbO_4H_3
—	—	*Pyroantimonsäure*	$Sb_2O_7H_4$
—	—	*Metaantimonsäure*	SbO_3H

A. Antimonigsäureanhydrid.





Darstellung.

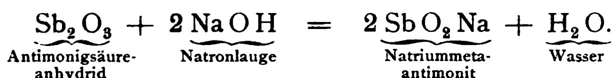
Antimonigsäureanhydrid kommt in der Natur als Weissspiessglanzerz vor; es entsteht beim Verbrennen von Antimon, beim Rösten von antimonhaltigen Erzen sowie bei der Oxydation von Antimon mit verdünnter Salpetersäure (NO_3H).

Eigenschaften.

Antimonigsäureanhydrid bildet einen weissen, festen, krystallinischen Körper. Wie das Arsenigsäureanhydrid (As_2O_3), ist es dimorph (in zweierlei Krystallformen bekannt), aber mit demselben nicht isomorph. Auch für das Antimonigsäureanhydrid folgt aus

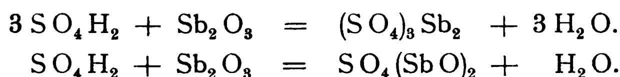
der Dampfdichte, für wie das Arsenigsäureanhydrid (II. T., S. 135), eine doppelt so grosse Formel (As_4O_6), als ihm gewöhnlich beigelegt wird (As_2O_3); wenn gleichwohl die empirische Formel Sb_2O_3 und der ihr entsprechende Name *Antimontrioxyd* beibehalten wird, so geschieht es der Einfachheit halber.

Der metalloiden und metallischen Natur des Antimons entsprechend (I. T. S. 82), besitzt das Antimontrioxyd saure und basische Natur, indem es sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze bildet (II. T. S. 11). In beiden Fällen zeigt es gewisse Anomalien. Mit Basen bildet es nicht Salze der antimonigen Säure (SbO_3H_3), sondern solche der metaantimonigen Säure (SbO_2H), z. B.



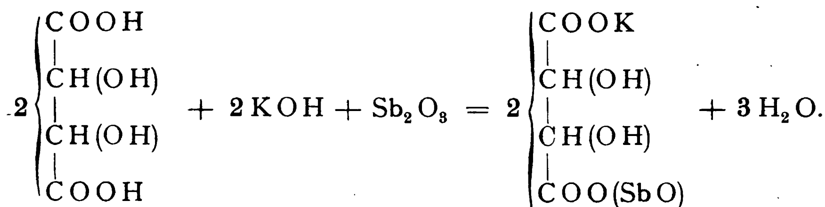
$$\underbrace{Sb_2O_3}_{\text{Antimonigsäure-anhydrid}} + \underbrace{2\,NaOH}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{2\,SbO_2Na}_{\text{Natriummeta-antimonit}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

Mit Säuren bildet es Salze, in denen der Wasserstoff der Säuren, je nach Umständen, entweder durch das dreiwertige metallische Antimon oder durch das einwertige metallische Radikal *Antimonyl* —SbO ersetzt wird (I. T. S. 85). Wenn man z. B. Antimontrioxyd (Sb_2O_3) in heisser konzentrierter Schwefelsäure (SO_4H_2) auflöst, so erhält man Antimonsulfat $(SO_4)_3Sb_2$; hingegen bildet dasselbe mit heisser, verdünnter Schwefelsäure Antimonylsulfat $SO_4(SbO)_2$:



$$3\,SO_4H_2 + Sb_2O_3 = (SO_4)_3Sb_2 + 3\,H_2O.$$
$$SO_4H_2 + Sb_2O_3 = SO_4(SbO)_2 + H_2O.$$

Antimontrioxyd (Sb_2O_3) löst sich auch in Weinsäure (acidum tartaricum) $C_4O_6H_6$, die eine vierwertige (von vier Hydroxylgruppen —OH), zweibasische (von zwei sauren Carboxylgruppen —$COOH$), organische Säure ist; wenn Kalilauge (KOH) zugegen ist, so entsteht Brechweinstein (ein Brechmittel), Kaliumantimonyltartrat ($C_4O_6H_4K(SbO)$):



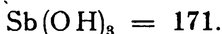
$$2\left\{\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ COOH \end{array}\right. + 2\,KOH + Sb_2O_3 = 2\left\{\begin{array}{l} COOK \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ COO(SbO) \end{array}\right. + 3\,H_2O.$$

Gewöhnlich stellt man Brechweinstein dar, indem man Weinstein, saures weinsaures Kalium ($C_4O_6H_5K$) mit Antimontrioxyd (Sb_2O_3) und Wasser (H_2O) kocht:

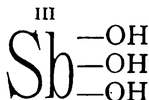


$$2\,C_4O_6H_5K + Sb_2O_3 = 2\,C_4O_6H_4K(SbO) + H_2O.$$

B. Antimonige Säure, Antimonhydroxyd.



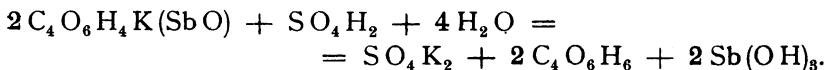
$$Sb(OH)_3 = 171.$$



$$\overset{III}{Sb}\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

Darstellung.

Wenn man eine Lösung von Brechweinstein $C_4O_6H_4K(SbO)$ mit verdünnter Schwefelsäure (SO_4H_2) versetzt, so erhält man einen weissen Niederschlag von antimoniger Säure $Sb(OH)_3$:



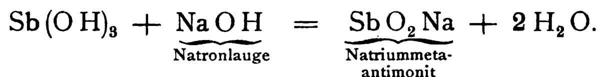
$$2\,C_4O_6H_4K(SbO) + SO_4H_2 + 4\,H_2O = \\ = SO_4K_2 + 2\,C_4O_6H_6 + 2\,Sb(OH)_3.$$

Antimonige Säure giebt sehr leicht ein Molecül Wasser (H_2O) ab und geht in metaantimonige Säure $SbO(OH)$ über:



$$Sb(OH)_3 = SbO(OH) + H_2O.$$

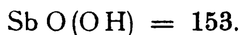
Sie liefert daher mit Basen Salze der letztern Säure, z. B.:



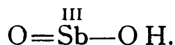
$$Sb(OH)_3 + \underbrace{NaOH}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{SbO_2Na}_{\text{Natriummeta-antimonit}} + 2\,H_2O.$$

Antimonhydroxyd bildet auch mit Säuren Salze und zwar je nach Umständen Antimon- oder Antimonylsalze (II. T. S. 142).

C. Metaantimonige Säure, Antimonylhydroxyd.



$$SbO(OH) = 153.$$



$$O{=}\overset{III}{Sb}{-}OH.$$

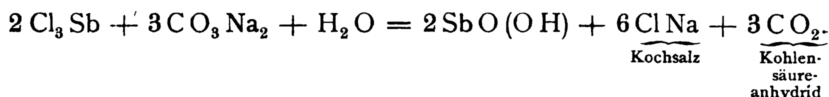
Darstellung.

a) Wenn man antimonige Säure $Sb(OH)_3$ erhitzt, so gibt sie ein Molecül Wasser (H_2O) ab und geht in metaantimonige Säure $SbO(OH)$ über:



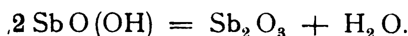
$$Sb(OH)_3 = SbO(OH) + H_2O.$$

*b) Sodalösung (CO_3Na_2) fällt aus einer Lösung von Antimontrichlorid (Cl_3Sb) in der Kälte einen weissen Niederschlag von Antimonylhydroxyd $SbO(OH)$:



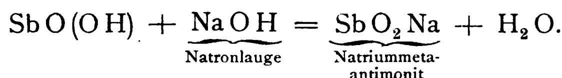
$$2\,Cl_3Sb + 3\,CO_3Na_2 + H_2O = 2\,SbO(OH) + \underbrace{6\,ClNa}_{\text{Kochsalz}} + \underbrace{3\,CO_2}_{\text{Kohlensäureanhydrid}}.$$

Beim Erhitzen zerfällt die metaantimonige Säure in Antimonigsäureanhydrid (Sb_2O_3) und Wasser (H_2O):



$$2\,SbO(OH) = Sb_2O_3 + H_2O.$$

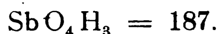
Die metaantimonige Säure ist eine so schwache Säure, dass sie nur noch mit den stärksten Basen Salze bildet; z. B.:



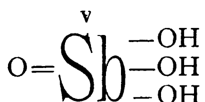
$$SbO(OH) + \underbrace{NaOH}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{SbO_2Na}_{\text{Natriummeta-antimonit}} + H_2O.$$

Antimonylhydroxyd $SbO(OH)$ bildet auch mit Säuren Salze und zwar je nach den Umständen Antimon- oder Antimonylsalze.

D. **Orthoantimonsäure** oder kurz **Antimonsäure.**



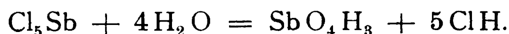
$$SbO_4H_3 = 187.$$



Darstellung.

a) Wenn man Antimon mit konzentrierter Salpetersäure (NO_3H) erhitzt, so wird ersteres zu Antimonsäure oxydiert und letztere zu niedrigen Stickoxyden reduziert.

b) Man lässt kaltes Wasser (H_2O) auf Antimonpentachlorid (Cl_5Sb) einwirken, wobei Antimonsäure entsteht und Salzsäure frei wird:



$$Cl_5Sb + 4\,H_2O = SbO_4H_3 + 5\,ClH.$$

Eigenschaften.

Antimonsäure ist ein weisser, fester Körper von entschieden saurer Natur. Beim Erhitzen zerfällt sie zuerst in Pyroantimon-

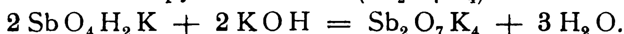
säure $Sb_2O_7H_4$ *), dann in Metaantimonsäure (SbO_3H) und zuletzt, etwa bei 300 °, in Antimonsäureanhydrid (Sb_2O_5). Es besteht demnach zwischen diesen drei Säuren des Antimons ein ähnliches Verhältnis, wie zwischen den entsprechenden Säuren des Phosphors und Arsens. Auch zwischen den Salzen der ersteren Säuren herrschen ähnliche konstitutionelle Beziehungen, wie zwischen den Salzen der letzteren Säuren.

Wenn man Antimonpulver mit Salpeter (NO_3K) zusammenschmilzt, so tritt lebhafte Reaktion ein, die sich bis zur Explosion steigern kann; es entsteht unlösliches Kaliummetaantimoniat (SbO_3K), das vom löslichen, noch unveränderten Salpeter leicht getrennt werden kann. Kocht man das Kaliummetaantimoniat mit Wasser (H_2O), so geht es in Monokaliumantimoniat (SbO_4H_2K) über:



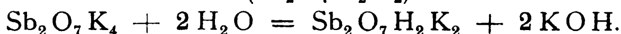
$$SbO_3K + H_2O = SbO_4H_2K.$$

Wenn man letzteres mit Kaliumhydroxyd (KOH) zusammenschmilzt, so bildet sich Kaliumpyroantimoniat ($Sb_2O_7K_4$):



$$2\,SbO_4H_2K + 2\,KOH = Sb_2O_7K_4 + 3\,H_2O.$$

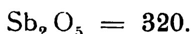
Löst man die Schmelze in Wasser (H_2O) auf, so geht das neutrale Kaliumpyroantimoniat ($Sb_2O_7K_4$) unter Ausscheidung von Kalilauge (KOH) in sekundäres Salz ($Sb_2O_7H_2K_2$) über:



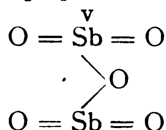
$$Sb_2O_7K_4 + 2\,H_2O = Sb_2O_7H_2K_2 + 2\,KOH.$$

Das saure, pyroantimonsaure Kalium ($Sb_2O_7H_2K_2$) fällt aus den Lösungen der Natriumsalze unlösliches, saures, pyroantimonsaures Natrium ($Sb_2O_7H_2Na_2$), welch' letzteres Salz sowohl für das Antimon als auch für das Natrium charakteristisch ist.

E. **Antimonpentoxyd, Antimonsäureanhydrid.**



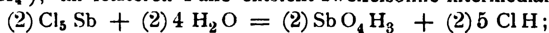
$$Sb_2O_5 = 320.$$



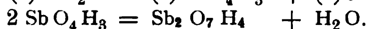
Wenn man Antimonsäure (SbO_4H_3) mässig, auf ca. 300°, erhitzt, so zersetzt sie sich in das Anhydrid und Wasser (H_2O):

---

*) Wenn man nämlich Antimonpentachlorid (Cl_5Sb) mit kaltem Wasser (H_2O) behandelt, so giebt es Antimonsäure (SbO_4H_3); wenn man es dagegen mit heissem Wasser behandelt und den Niederschlag bei 100 ° trocknet, so liefert es Pyroantimonsure ($Sb_2O_7H_4$); im letzteren Falle entsteht zweifelsohne intermediär Antimonsäur:



$$(2)\,Cl_5Sb + (2)\,4\,H_2O = (2)\,SbO_4H_3 + (2)\,5\,ClH;$$



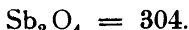
$$2\,SbO_4H_3 = Sb_2O_7H_4 + H_2O.$$



$$2\,SbO_4H_3 = Sb_2O_5 + 3\,H_2O,$$

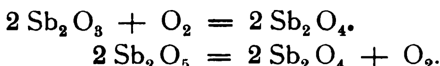
welch' ersteres ein hellgelbes, amorphes Pulver bildet.

* F. **Antimontetroxyd.**



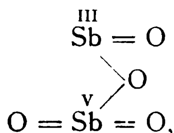
$$Sb_2O_4 = 304.$$

Wenn man Antimonigsäureanhydrid (Sb_2O_3) oder Antimonsäureanhydrid (Sb_2O_5) an der Luft erhitzt, so wird von ersterem Sauerstoff (O_2) aufgenommen, von letzterem Sauerstoff abgegeben, und es entsteht in beiden Fällen ein und dasselbe Produkt, nämlich Antimontetroxyd:



$$2\,Sb_2O_3 + O_2 = 2\,Sb_2O_4.$$
$$2\,Sb_2O_5 = 2\,Sb_2O_4 + O_2.$$

Antimontetroxyd (Sb_2O_4) ist ein weisses Pulver, das beim Erhitzen vorübergehend gelb wird. Mit Kaliumhydroxyd (KOH) zusammengeschmolzen, liefert es ein Salz von komplizierter Zusammensetzung. Die Formel Sb_2O_4 ist rein empirisch; die Strukturformel kennt man noch nicht. Da aber das Stickstofftetroxyd sowohl durch *teilweise* Oxydation von Antimonigsäureanhydrid als auch durch *teilweise* Reduktion von Antimonsäureanhydrid entsteht, so kann man es, analog dem Stickstofftetroxyd N_2O_4 (II. T. S. 118), als gemischtes Anhydrid der antimonigen (SbO_3H_3) und Antimonsäure (SbO_4H_3) ansehen und ihm folgende Strukturformel beilegen:



wenigstens so lange keine bessere bekannt ist. Dass es weder die Säuren noch deren Salze liefert, kann an den betreffenden Säuren selbst liegen.

Alle Sauerstoffverbindungen des Antimons lassen sich durch Wasserstoff in statu nascendi im Marsh'schen Apparate (I. T. S. 96) *zu Antimonwasserstoff* (SbH_3) *und durch glühende Kohle zu metallischem Antimon reduzieren* (II. T. S. 45).



IV. Sauerstoffverbindungen der vierten Gruppe der Metalloide, der Kohlenstoffgruppe

(I. T. S. 97).

1. Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffes.

Säureanhydride		Säurehydrate	
Name	Molecularformel	Name	Molecularformel
Kohlenmonoxyd	CO *)	—	—
Kohlendioxyd	CO_2	*Kohlensäure*	CO_3H_2

A. **Kohlen(mon)oxyd** (Carbonyl).



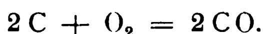
$$CO = 28.$$



$$\overset{IV}{=C} = O.$$

Darstellung.

a) Bei der unvollständigen Verbrennung von Kohle oder organischen Substanzen, die ja alle Kohlenstoff (C) enthalten, entsteht, bei mangelhaftem Luftzutritte, Kohlenoxyd:



$$2C + O_2 = 2CO.$$

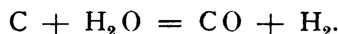
b) Wenn man Kohlendioxyd (CO_2) über glühende Kohle leitet, so wird dasselbe zu Kohlenoxyd reduziert:



$$CO_2 + C = 2CO.$$

Die Reaktion kann in einem Verbrennungsofen (I. T. S. 71) ausgeführt werden.

c) Man leitet Wasserdampf (H_2O) über glühende Kohle, wobei sich ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff (H_2) bildet:

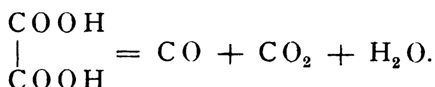


$$C + H_2O = CO + H_2.$$

* d) Man übergiesst krystallisierte Oxalsäure (Kleesäure) $C_2O_4H_2$ in einem geräumigen Kolben (I. T. S. 27) mit konzentrierter Schwefelsäure (SO_4H_2) und erwärmt. Den Impuls zur Reaktion giebt die Affinität der Schwefelsäure zu Wasser (II. T. S. 81 u. 82); die Oxal-

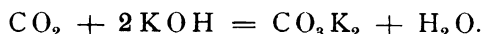
*) Das Kohlenoxyd wird unter den Anhydriden angeführt: 1. Der Uebersichtlichkeit wegen; 2. weil es mit Sauerstoff ein Anhydrid bildet; 3. weil es als Anhydrid der Ameisensäure angesehen werden kann.

säure zerfällt in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd (CO_2) und Wasser (H_2O), das von der hygroskopischen Schwefelsäure aufgenommen wird:



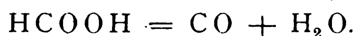
$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = CO + CO_2 + H_2O.$$

Man erhält auf diese Weise ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, welches Gemenge aus dem Kolben in eine zur Hälfte mit konzentrierter Kalilauge (KOH) gefüllte Waschflasche gelangt, wo das Kohlensäureanhydrid CO_2 vom Alkali unter Bildung von kohlensaurem Kalium (CO_3K_2) gebunden wird (II. T. S. 10):



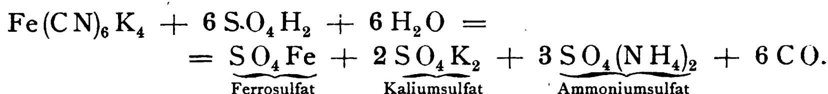
$$CO_2 + 2KOH = CO_3K_2 + H_2O.$$

* e) Man erhitzt Ameisensäure (CO_2H_2) mit konzentrierter Schwefelsäure (SO_4H_2). Die Schwefelsäure entzieht der Ameisensäure Wasser (H_2O), wobei Kohlenoxyd (CO) frei wird:



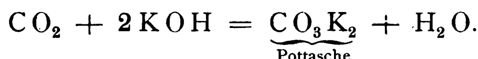
$$HCOOH = CO + H_2O.$$

* f) Grössere Mengen reinen Kohlenoxyds erhält man am bequemsten, indem man gelbes Blutlaugensalz $Fe(CN)_6K_4$, das Kaliumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure $Fe(CN)_6H_4$, in einem ganz geräumigen Kolben mit konzentrierter Schwefelsäure (SO_4H_2) übergiesst und bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt:

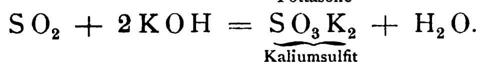


$$Fe(CN)_6K_4 + 6SO_4H_2 + 6H_2O = \\ = \underbrace{SO_4Fe}_{\text{Ferrosulfat}} + 2\underbrace{SO_4K_2}_{\text{Kaliumsulfat}} + 3\underbrace{SO_4(NH_4)_2}_{\text{Ammoniumsulfat}} + 6CO.$$

Das aus dem Kolben entweichende Gas enthält Spuren von Kohlensäureanhydrid (CO_2) und Schwefligsäureanhydrid (SO_2), zu deren Absorption das Gas in einer Waschflasche durch konzentrierte Kalilauge (KOH) geleitet wird:



$$CO_2 + 2KOH = \underbrace{CO_3K_2}_{\text{Pottasche}} + H_2O.$$



$$SO_2 + 2KOH = \underbrace{SO_3K_2}_{\text{Kaliumsulfit}} + H_2O.$$

Eigenschaften.

Kohlenoxyd (CO) ist gasförmig, farb-, geruch-, geschmacklos und nach dem Avogadro'schen Gesetze 14 mal schwerer als Wasserstoff (I. T. S. 15—16). Die kritische Temperatur (I. T. S. 20) des Kohlenoxyds liegt bei -141^0; der kritische Druck (I. T. S. 22) desselben beträgt 35 Atmosphären. Flüssiges Kohlenoxyd siedet bei -190^0 und wird bei -207^0 fest. Wie jedes schwer zu verflüssi-

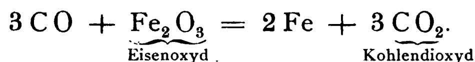
gende Gas, so ist auch Kohlenoxyd in Wasser (H_2O) sehr wenig löslich.

Kohlenoxyd ist eine ungesättigte Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff, in der von den vier Valenzen des Kohlenstoffes zwei durch Sauerstoff gebunden und zwei frei sind. Denn der Kohlenstoff ist sonst in allen seinen zahlreichen Verbindungen vierwertig; es ist auch trotz aller Bemühungen nicht gelungen, das erste Glied der Reihe C_nH_{2n}, das Methylen (CH_2) darzustellen, in dem der Kohlenstoff zweiwertig wäre (I. T. S. 107). Diese allgemeine Ansicht von der Natur des Kohlenoxyds findet eine Stütze in der Erfahrung. Kohlenoxyd ist nämlich brennbar, indem es noch zwei Valenzen frei hat; beim Verbrennen entsteht Kohlendioxyd (CO_2), das nicht mehr brennbar ist, da es keine freien Valenzen besitzt:



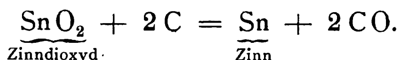
$$O{=}C{=} \;+\; O \;=\; O{=}C{=}O.$$

Kohlenoxyd besitzt eine so grosse Affinität zu Sauerstoff (O_2), dass es Metalloxyde bei höheren Temperaturen reduziert; z. B.:



$$3\,CO + \underbrace{Fe_2O_3}_{\text{Eisenoxyd}} = 2\,Fe + 3\,\underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}}.$$

Bei der Reduktion von Metalloxyden mit viel Kohle, zum Zwecke der Metallgewinnung, entsteht Kohlenoxyd (II. T. S. 45), z. B.:



$$\underbrace{SnO_2}_{\text{Zinndioxyd}} + 2\,C = \underbrace{Sn}_{\text{Zinn}} + 2\,CO.$$

Ein Gemenge von 2 Volumen Kohlenoxyd und 1 Volumen Sauerstoff oder ca. 5 Volumen Luft verbrennt beim Anzünden unter Explosion zu Kohlendioxyd:



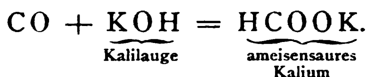
$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2.$$

Die beiden freien Valenzen können auch durch andere Elemente gebunden werden, z. B. durch Chlor (Cl_2) oder Schwefel (S); auf diese Weise entstehen Phosgen, Kohlenoxychlorid, Carbonylchlorid ($COCl_2$) und Kohlenstoffoxysulfid (COS).

Eine sehr interessante Klasse von Körpern hat *Ludwig Mond* entdeckt, nämlich die Metallcarbonyle, wie Nickeltetracarbonyl $Ni(CO)_4$, Eisentetracarbonyl $Fe(CO)_4$, in denen das zweiwertige Carbonyl (CO) an Metalle gebunden ist.

Kohlenoxyd brennt mit heisser, schwachleuchtender, blauer Flamme, unterhält aber die Verbrennung und Atmung nicht; es ist äusserst giftig und unter dem Namen «Kohlendunst» berüchtigt, der beim allzu frühen Schliessen der Ofenklappen und beim Bügeln mit

«Kohleneisen» entsteht. Es giebt kein Gegengift gegen Kohlenoxydvergiftungen; das einzige Mittel besteht darin, die Atmung künstlich zu steigern. *Die Giftigkeit des Kohlenoxyds nimmt mit zunehmendem Gasdrucke ab, daher empfiehlt es sich, bei Kohlenoxydvergiftungen komprimierten Sauerstoff* (O_2) *einatmen zu lassen.* Mit Alkalien liefert das Kohlenoxyd bei höherer Temperatur Salze der Ameisensäure (HCOOH), z. B.:



$$CO + \underbrace{KOH}_{\text{Kalilauge}} = \underbrace{HCOOK}_{\text{ameisensaures Kalium}}.$$

Kohlenoxyd löst sich leicht in einer salzsauren Kupferchlorürlösung (Cl_2Cu_2); aus einer solchen mit Kohlenoxyd gesättigten Lösung krystallisiert eine unbeständige Verbindung von der Formel:



$$Cl_2Cu_2CO + 2\,H_2O.$$

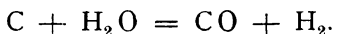
Aus einer wässrigen Lösung von Palladiumchlorür (Cl_2Pd) scheidet es Palladium aus; aus einer ammoniakalischen Silberlösung (AgOH) fällt es Silber. Im Blute erzeugt es ein Absorptionsspektrum. Alle diese Reaktionen sind für das Kohlenoxyd mehr oder weniger charakteristisch.

Generatorgas

nennt man ein Gemenge von Kohlenoxyd (CO) und Stickstoff (N_2). Man produziert dasselbe aus minderwertiger Kohle, die man bei mangelhaftem Luftzutritte, in besonderen Oefen, den sogenannten *Generatoren,* verbrennt, in denen die latente Heizkraft der Kohle *generiert* wird. Man benutzt das Gas als Heizmaterial in verschiedenen Industriezweigen (Glasindustrie).

Wassergas

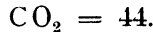
heisst ein Gemenge von Kohlenoxyd (CO) und Wasserstoff (H_2). Man erzeugt dasselbe in Generatoren, indem man die Kohle zum Glühen bringt, dann abwechselnd Wasserdampf und Luft zuführt oder die Luft mit der nötigen Menge Wasserdampf beladet. Die glühende Kohle zerlegt den Wasserdampf in Wasserstoff und Sauerstoff (O_2), welch' letzterer sich mit der Kohle zu Kohlenoxyd (CO) vereinigt; man erhält auf diese Weise aus dem Wasser ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff, das Wassergas:



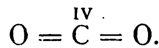
$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Das Wassergas besitzt einen sehr hohen Heizwert, weil die Verbrennungswärmen von Kohlenoxyd und Wasserstoff hoch und zwar für ein Grammmolecül nahezu gleich hoch sind. Man benutzt es daher als Heizmittel in verschiedenen Industriezweigen (Metallindustrie). Für Beleuchtungszwecke muss es vorher karburiert, d. h. mit Dämpfen von höheren Kohlenwasserstoffen aus dem Petroleum gesättigt werden; bei Anwendung von Glühkörpern fällt das Karburieren selbstverständlich weg.

B. **Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid.**



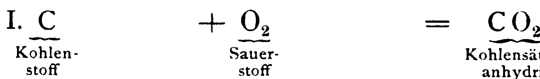
$$CO_2 = 44.$$



$$O = \overset{IV}{C} = O.$$

Darstellung.

a) Bei der vollständigen Verbrennung von Kohle oder organischen Substanzen, die alle Kohlenstoff enthalten, entsteht, bei genügendem Luftzutritte, Kohlendioxyd (CO_2). In der Praxis verwendet man dazu Coaks erster Marke. Bei der Verbrennung der Coaks erhält man ein Gasgemenge, in dem das Kohlendioxyd prädominiert. Man leitet die Verbrennungsgase durch Lösungen von Alkalien oder Alkalicarbonaten, welche Lösungen das Kohlensäureanhydrid (CO_2) unter Bildung von Bicarbonaten absorbieren, während sie die anderen Gase hindurchlassen. Die Bicarbonate (primäre Carbonate) werden gekocht, wobei sie die Hälfte der Kohlensäure in Form von Anhydrid abgeben und in (sekundäre) Carbonate übergehen, die in den Kreisprozess wieder eingeführt werden:



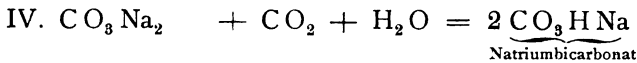
$$\text{I. } \underbrace{C}_{\text{Kohlenstoff}} + \underbrace{O_2}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäureanhydrid}}$$



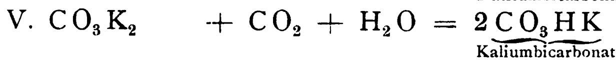
$$\text{II. } CO_2 + 2\underbrace{NaOH}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{CO_3Na_2}_{\text{Natriumcarbonat Soda}} + H_2O$$



$$\text{III. } CO_2 + 2\underbrace{KOH}_{\text{Kalilauge}} = \underbrace{CO_3K_2}_{\text{Kaliumcarbonat Pottasche}} + H_2O$$



$$\text{IV. } CO_3Na_2 + CO_2 + H_2O = 2\underbrace{CO_3HNa}_{\text{Natriumbicarbonat}}$$



$$\text{V. } CO_3K_2 + CO_2 + H_2O = 2\underbrace{CO_3HK}_{\text{Kaliumbicarbonat}}$$



$$\text{VI. } 2\,CO_3HNa = CO_3Na_2 + CO_2 + H_2O$$



$$\text{VII. } 2\,CO_3HK = CO_3K_2 + CO_2 + H_2O$$

Der Kreisprozess wiederholt sich im Sinne der Gleichungen IV und VI resp. V und VII. Zum Trocknen leitet man das Kohlendioxyd noch über Chlorcalcium (Cl_2Ca), welches stark hygroskopisch ist.

b) Man zersetzt Kalkstein oder Marmor (CO_3Ca) mit Schwefelsäure (SO_4H_2), wobei Gips (SO_4Ca) entsteht und Kohlensäureanhydrid (CO_2) frei wird:



$$CO_3Ca + SO_4H_2 = SO_4Ca + CO_2 + H_2O.$$

c) Man bringt in den innern, engern Zylinder (Fig. 28) Stücke Kalkstein oder Marmor (CO_3Ca) und in den weitern, äussern Zylinder Salzsäure (ClH). Wenn man den Hahn in der Leitung des innern Zylinders öffnet, so tritt die Gasentwicklung ein:



$$CO_3Ca + 2\,ClH = Cl_2Ca + CO_2 + H_2O.$$

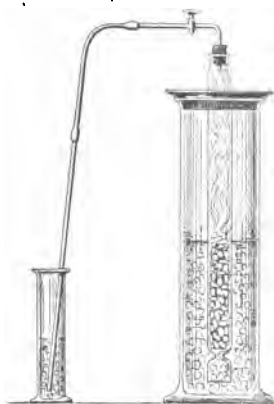


Fig. 28.
Darstellung von Kohlendioxyd.

Schliesst man den Hahn, so verdrängt das angesammelte Gas die Salzsäure aus dem innern Zylinder, und die Gasentwicklung hört auf. Der Apparat fungiert ähnlich wie der Kipp'sche (I. T. S. 64) als konstanter Gasentwickler und kann mit Vorteil auch zur Darstellung anderer Gase, wie Wasserstoff (I. T. S. 5) und dergleichen, verwendet werden.

Das Verfahren, Kohlendioxyd aus Kalkstein oder Marmor und Salzsäure darzustellen, ist im Laboratorium beliebt, aber in der Praxis nicht anwendbar, 1. weil es zu kostspielig ist; 2. weil sich dem Kohlendioxyd giftiges Salzsäuregas beimengt.

d) Man glüht Kalkstein (CO_3Ca), wobei derselbe in Calciumoxyd (CaO) und Kohlendioxyd (CO_2) zerfällt:



$$CO_3Ca = CaO + CO_2.$$

Dieses Verfahren heisst *Kalkbrennen* und wird vielfach in der Praxis angewendet; der fixe Rückstand, CaO, heisst *gebrannter Kalk.*

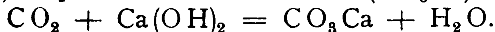
Eigenschaften.

Kohlendioxyd (CO_2) ist gasförmig, farblos, von stechendem Geruche, saurem Geschmacke und nach dem Avogadro'schen Gesetze 22 mal schwerer als Wasserstoff (I. T. S. 15—16). Die kritische Temperatur des Kohlendioxyds liegt bei 31°; der kritische Druck desselben beträgt 75 Atmosphären. Flüssiges Kohlendioxyd verdunstet leicht an der Luft und kühlt sich dabei unter Umständen so

stark ab, dass es bei — 65° zu einer schneeartigen Masse gefriert. Ein Körper verdunstet in jedem Aggregatzustande und bei jeder Temperatur, hingegen siedet er nur bei derjenigen Temperatur, bei der sein Dampfdruck dem Atmosphärendrucke gleich ist. Da die Spannkraft des Kohlendioxyds bei jeder Temperatur oberhalb seines Gefrierpunktes grösser als eine Atmosphäre ist — sie beträgt bei — 65° ca. 3 Atmosphären —, so vermag es nicht unter gewöhnlichem Drucke zu schmelzen, sondern geht bei jeder Temperatur oberhalb seines Gefrierpunktes direkt in den Dampfzustand über. Daher verdunstet festes Kohlendioxyd leicht und kühlt sich dabei bis auf — 80° ab. Wenn man festes Kohlendioxyd mit Aether $(C_2H_5)_2O$ mengt und das Gemenge im Vakuum verdunsten lässt, so kühlt es sich bis auf — 140° ab und bildet ein vorzügliches Kältemittel. In Wasser (H_2O) ist Kohlendioxyd ziemlich leicht löslich; da Kohlendioxyd ein steter Bestandteil der Luft ist, so enthält jedes natürliche Wasser mehr oder weniger Kohlendioxyd.

Als gesättigte Verbindung ist das Kohlendioxyd nicht brennbar; es unterhält auch die Verbrennung und Atmung nicht. In feuchtem Zustande färbt es blaues Lackmuspapier rot; mit Basen bildet es Salze der Kohlensäure (CO_3H_2), weshalb man es als das Anhydrid dieser Säure ansehen muss (II. T. S. 10). Es spielt in der Natur (I. T. S. 75) und in der Technik eine wichtige Rolle: es reguliert den Sauerstoffgehalt der Luft, dient zur Fabrikation von Soda (CO_3Na_2), Pottasche (CO_3K_2), moussierenden Getränken, als Kälte- und Druckmittel. Es wird daher in Kohlensäurefabriken im grossen gewonnen und in flüssiger Form in Stahlflaschen in den Handel gebracht. Flüssiges Kohlendioxyd kommt bisweilen in geringer Menge in Gesteinen in kleinen Hohlräumen eingeschlossen vor.

Als Reagens auf Kohlendioxyd dient Kalkwasser oder Barytwasser, eine klare Lösung von gelöschtem Kalk $Ca(OH)_2$ resp. Bariumhydroxyd $Ba(OH)_2$ in Wasser (H_2O), die sich beim Einblasen oder Einleiten von Kohlendioxyd oder in Berührung mit demselben trübt, indem ein Niederschlag von kohlensaurem Calcium (CO_3Ca) resp. kohlensaurem Barium (CO_3Ba) entsteht:

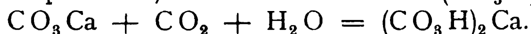


$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CO_3Ca + H_2O.$$

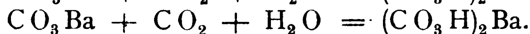


$$CO_2 + Ba(OH)_2 = CO_3Ba + H_2O.$$

Bei einem Ueberschusse von Kohlendioxyd verschwindet der Niederschlag allmählich, indem sich lösliches saures, kohlensaures Calcium $(CO_3H)_2Ca$ resp. saures, kohlensaures Barium $(CO_3H)_2Ba$ bildet:

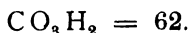


$$CO_3Ca + CO_2 + H_2O = (CO_3H)_2Ca.$$

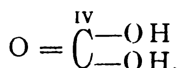


$$CO_3Ba + CO_2 + H_2O = (CO_3H)_2Ba.$$

C. Kohlensäure.



$CO_3H_2 = 62.$



$$O = \overset{IV}{C} \begin{matrix} -OH \\ -OH. \end{matrix}$$

Dieselbe ist frei nicht bekannt, aber wahrscheinlich in der wässrigen Lösung ihres Anhydrides enthalten, die blaues Lackmuspapier rötet (II. T. S. 10):



$$CO_2 + H_2O = CO_3H_2.$$

Carbonate

heissen die Salze der Kohlensäure und sind in der Natur ausserordentlich verbreitet, wo sie ganze Gebirgszüge bilden. Von der Kohlensäure, als zweibasischer Säure, derivieren zwei Reihen von Salzen, primäre und sekundäre.

Darstellung der Carbonate.

Dieselben werden nach den allgemeinen Methoden für die Darstellung von Salzen gewonnen (II. T. S. 107), soweit sich dies mit dem anhydrischen Zustande der Kohlensäure verträgt:

a) Man leitet Kohlensäureanhydrid (CO_2) in Basen, z. B.:

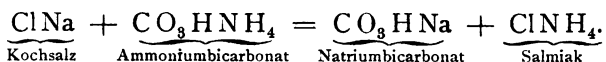


$$CO_2 + 2\underbrace{NaOH}_{\text{Natronlauge}} = \underbrace{CO_3Na_2}_{\text{Soda}} + H_2O.$$



$$CO_2 + 2\underbrace{KOH}_{\text{Kalilauge}} = \underbrace{CO_3K_2}_{\text{Pottasche}} + H_2O.$$

b) Durch Umsetzung zweier Salze (I. T. S. 39), z. B.:



$$\underbrace{ClNa}_{\text{Kochsalz}} + \underbrace{CO_3HNH_4}_{\text{Ammoniumbicarbonat}} = \underbrace{CO_3HNa}_{\text{Natriumbicarbonat}} + \underbrace{ClNH_4}_{\text{Salmiak}}.$$

$$\underbrace{Na_2S}_{\text{Natriumsulfid}} + \underbrace{CO_3Ca}_{\text{Kalkstein}} = \underbrace{CO_3Na_2}_{\text{Soda}} + \underbrace{CaS}_{\text{Calciumsulfid}}. \; ^{*)}$$

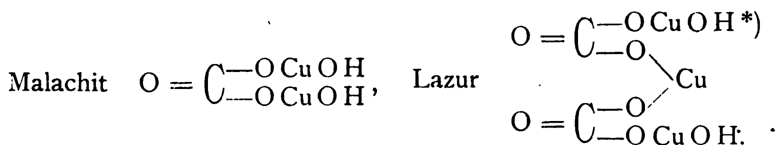
Alle diese Reaktionen finden bei der Sodafabrikation statt, wo sie im dritten Teile dieses Buches ausführlich besprochen werden.

Die wichtigsten Carbonate:

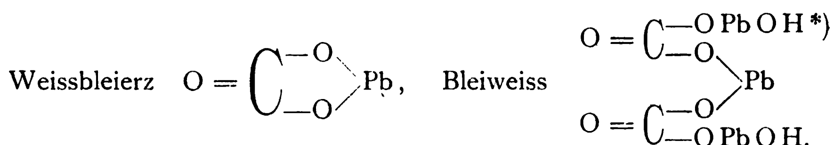
Ammoniumcarbonat $CO_3(NH_4)_2$, Ammoniumbicarbonat CO_3HNH_4, Natriumcarbonat (Soda) CO_3Na_2, Natriumbicarbonat CO_3HNa,

*) Die Metallsulfide können als Salze der Schwefelwasserstoffsäure (H_2S) angesehen werden. (I. T. S. 66.)

Kaliumcarbonat (Pottasche) CO_3K_2, Kaliumbicarbonat CO_3HK, verschiedene basische Kupfercarbonate (II. T. S. 11):



Magnesiumcarbonat (Magnesit) CO_3Mg, Calciumcarbonat (Aragonit, Kalkspath, Kalkstein, Kreide, Marmor) CO_3Ca, Dolomit (Doppelsalz) $CO_3Ca \cdot CO_3Mg$, Strontiumcarbonat (Strontianit) CO_3Sr, Bariumcarbonat (Witherit) CO_3Ba, Zinkcarbonat (edler Galmei) CO_3Zn, neutrales und basisches Bleicarbonat (II. T. S. 11):



Mangancarbonat (Manganspath) CO_3Mn und Ferrocarbonat (Eisenspath) CO_3Fe.

Hypercarbonate.

Constam ist es geglückt, Hypercarbonate von der allgemeinen Formel:



$$C_2O_6\overset{\mathrm{I}}{Me}_2$$

darzustellen, wo Me ein Alkalimetall (I. T. S. 18) bedeutet. Dieselben stehen zu den Carbonaten in ähnlicher Beziehung, wie die Hypersulfate zu den Sulfaten (II. T. S. 91). Die Hypercarbonate entstehen, wenn man gesättigte Lösungen der Alkalicarbonate bei niedrigen Temperaturen der Elektrolyse unterwirft.

Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) auf Alkalicarbonate erhielt *Tanatar* Hypercarbonate von der allgemeinen Formel:



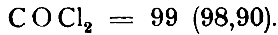
$$CO_4\overset{\mathrm{I}}{Me}_2,$$

wo Me ebenfalls ein Alkalimetall bedeutet.

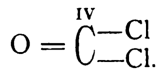
---

*) Solche Formeln gehören mit den Salzen in den dritten Teil dieses Buches; der Schüler wird aber dieselben, bei richtiger Erklärung, schon jetzt verstehen und mit der Zeit behalten, namentlich wenn sie recht oft wiederholt werden, wie es hier nach dem Grundsatze «*repetitio est mater doctrinarum*» immer geschieht.

D. Kohlensäurechlorid, Kohlenoxychlorid, Carbonylchlorid, Phosgen.



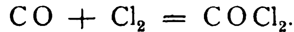
$$COCl_2 = 99\ (98{,}90).$$



$$O = \overset{IV}{C}\begin{smallmatrix}-Cl\\-Cl.\end{smallmatrix}$$

Darstellung.

Wenn man ein Gemenge von gleichen Volumen Kohlenoxyd (CO) und Chlor (Cl_2) dem Sonnenlicht exponiert oder über Tierkohle, oder aber über glühenden Platinschwamm leitet, so vereinigen sich dieselben unter der katalytischen Wirkung dieser Medien zu Phosgen:

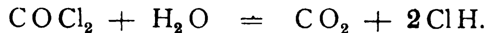


$$CO + Cl_2 = COCl_2.$$

Eigenschaften.

Phosgen ($COCl_2$) — so genannt wegen seiner Entstehung unter dem Einflusse des Lichtes — ist gasförmig, farblos, von erstickendem Geruche und nach dem Avogadro'schen Gesetze (I. T. S. 15—16) rund 49,5 mal schwerer als Wasserstoff. Es lässt sich in einer Kältemischung leicht zu einer Flüssigkeit verdichten, die bei 8° siedet.

Mit Wasser (H_2O) zersetzt sich das Kohlensäurechlorid, wobei Kohlensäureanhydrid (CO_2) und Salzsäure (ClH) entsteht:



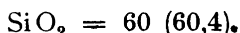
$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,ClH.$$

Das Phosgen bildet ein wichtiges Reagens in der organischen Chemie.

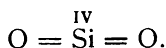
2. Sauerstoffverbindungen des Siliciums (Kiesels).

Säureanhydride		Säurehydrate	
Name	Molecularformel	Name	Molecularformel
—	—	*(Meta-) Kieselsäure*	SiO_3H_2
Kieselsäureanhydrid	SiO_2	*Orthokieselsäure*	SiO_4H_4
—	—	*Polykieselsäuren*	$x\,SiO_4H_4 - y\,H_2O$

A. Siliciumdioxyd, Kieselsäureanhydrid.



$$SiO_2 = 60\ (60,4).$$



$$O = \overset{IV}{Si} = O.$$

Obwohl das Siliciumdioxyd in seinen mannigfachen Formen die ausgedehnteste Anwendung findet, so wird es doch nicht chemisch dargestellt, weil die Natur es in unerschöpflicher Menge liefert; unerschöpflich ist das natürliche Siliciumdioxyd, weil es durch einen Zersetzungsprozess aus den Felsen und Gesteinen, unter dem Einflusse der Kohlensäure ($CO_2 + H_2O$) der Luft, erneuert wird.

Man könnte eventuell das Siliciumdioxyd durch Verbrennen von Silicium darstellen; das wäre sogar ein Kreisprozess, aber kein gewöhnlicher, sondern ein circulus vitiosus, denn das Silicium selbst wird aus Siliciumdioxyd dargestellt (I. T. S. 104). Das Siliciumdioxyd kommt in der Natur sowohl amorph als auch krystallinisch und zwar dimorph vor. Von jeder Form kommen wieder so viele Varietäten vor, dass unmöglich alle aufgezählt werden können. Allbekannt ist der Sand, Sandstein, Quarz, Bergkrystall, Topas, Feuerstein, Achat, Opal, Kieselguhr etc. etc. Manche Varietäten geben beim Glühen Wasser ab; sie enthalten dann Kieselsäurehydrate oder bestehen aus solchen. Die reinste Varietät ist der Bergkrystall. Das Siliciumdioxyd schmilzt in der heissesten Knallgasflamme und verdampft bei der höchsten Temperatur des elektrischen Ofens (I. T. S. 103).

Das Siliciumdioxyd ist in Wasser und Säuren unlöslich; ausgenommen Flusssäure, die das Siliciumdixoyd unter Bildung von gasförmigem Siliciumfluorid (Fl_4Si) und Wasser (H_2O) auflöst:



$$SiO_2 + 4\,FlH = Fl_4Si + 2\,H_2O.$$

Dieser Prozess kommt beim Glasätzen zur Anwendung (I. T. S. 34). Wenn man Kieselsäureanhydrid mit Alkalien oder Alkalicarbonaten zusammenschmilzt, so erhält man Salze der Kieselsäure. Dieser Prozess kommt bei der Glasfabrikation zur Anwendung, wovon im dritten Teile dieses Buches die Rede sein wird.

Bei höherer Temperatur wird das Kohlendioxyd durch das Siliciumdioxyd verdrängt; bei niedrigen Temperaturen wird umgekehrt letzteres durch ersteres aus den Verbindungen langsam ausgeschieden, worauf die Neubildung von Siliciumdioxyd in der Natur beruht.

B. **Orthokieselsäure.**



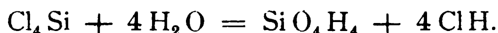
$$SiO_4H_4 = 96\ (96{,}4).$$



$$\begin{matrix} HO- & \overset{IV}{Si} & -OH \\ HO- & & -OH. \end{matrix}$$

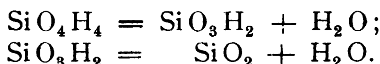
Darstellung.

a) Wenn Siliciumchlorid (Cl_4Si) mit Wasser (H_2O) zusammengebracht wird, so scheidet sich eine weisse Gallerte aus,*) die ihrer Entstehung nach wahrscheinlich nichts anderes als Orthokieselsäure ist:



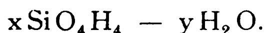
$$Cl_4Si + 4\,H_2O = SiO_4H_4 + 4\,ClH.$$

b) Wenn man ein lösliches Salz irgend einer der vielen Säuren des Kiesels in Wasser löst und zu der konzentrierten Lösung starke Salzsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses langsam zusetzt, so scheidet sich die gleiche Gallerte, wie vorher, aus. Die Orthokieselsäure scheint demnach die Stammsubstanz aller anderen Säuren des Kiesels, der einfachen wie der Polykieselsäuren, zu sein. Beim Erhitzen giebt die gallertartige Säure Wasser (H_2O) ab und geht zunächst in (Meta-)Kieselsäure (SiO_3H_2) und zuletzt in Kieselsäureanhydrid (SiO_2) über:



$$SiO_4H_4 = SiO_3H_2 + H_2O;$$
$$SiO_3H_2 = SiO_2 + H_2O.$$

Die Orthokieselsäure muss also Wasser abspalten, damit sie in die anderen Säuren des Kiesels übergeht; daher giebt man denselben die allgemeine Formel:

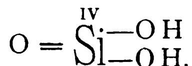


$$x\,SiO_4H_4 - y\,H_2O.$$

C. (Meta-) **Kieselsäure.**



$$SiO_3H_2 = 78\ (78{,}4).$$



$$O = \overset{IV}{Si}\begin{matrix} -OH \\ -OH. \end{matrix}$$

Darstellung.

Man nimmt ein lösliches Salz irgend einer der vielen Säuren des Kiesels, löst es in Wasser und setzt langsam starke Salzsäure

*) Die Dialyse einer kieselsauren Lösung muss aus Mangel an Raum übergangen werden; es ist aber auch hier nicht die Aufgabe, alle bekannten Thatsachen zusammenzutragen, sondern ein pädagogisches Werk zu liefern.

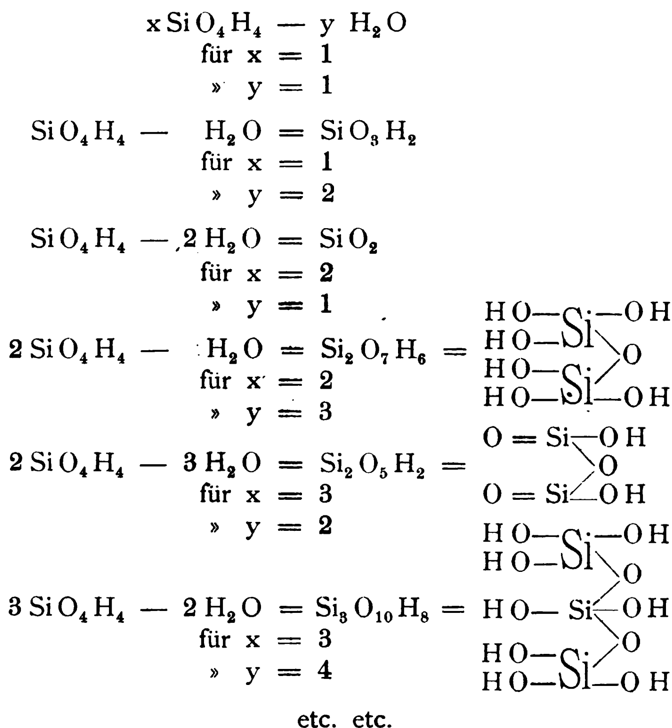
(ClH) zu der konzentrierten Lösung hinzu, so lange sich noch die bekannte weisse Gallerte ausscheidet. Letztere wird gewaschen und im Exsiccator getrocknet, wobei sie unter Abspaltung von Wasser (H_2O) in ein weisses amorphes Pulver von (Meta-)Kieselsäure (SiO_3H_2) übergeht (II. T. S. 158):



$$SiO_4H_4 = SiO_3H_2 + H_2O.$$

D. **Polykieselsäuren**

von der allgemeinen Formel: $x\,SiO_4H_4 - y\,H_2O$. Dieselben kann man sich als Kondensationen von irgend einer Anzahl «x» Molecüle Orthokieselsäure unter Abspaltung irgend einer Anzahl «y» Molecüle Wasser denken (II. T. S. 43 u. 98), z. B.:



$$x\,SiO_4H_4 - y\,H_2O$$

für x = 1
» y = 1

$$SiO_4H_4 - H_2O = SiO_3H_2$$

für x = 1
» y = 2

$$SiO_4H_4 - 2\,H_2O = SiO_2$$

für x = 2
» y = 1

$$2\,SiO_4H_4 - H_2O = Si_2O_7H_6 = \begin{array}{l} HO-\\ HO- \end{array}Si\begin{array}{l}-OH\\ \searrow \end{array} O \begin{array}{l}\nearrow\\ \end{array}\begin{array}{l} HO-\\ HO- \end{array}Si-OH$$

für x = 2
» y = 3

$$2\,SiO_4H_4 - 3\,H_2O = Si_2O_5H_2 = \begin{array}{l} O = Si-OH \\ \quad\;\; >O \\ O = Si-OH \end{array}$$

für x = 3
» y = 2

$$3\,SiO_4H_4 - 2\,H_2O = Si_3O_{10}H_8 = \begin{array}{l} HO- \\ HO- \end{array}Si-OH,\; >O,\; HO-Si-OH,\; >O,\; \begin{array}{l} HO- \\ HO- \end{array}Si-OH$$

für x = 3
» y = 4

etc. etc.

Die Polykieselsäuren sind vielleicht in den wasserhaltigen Varietäten des Siliciumdioxyds enthalten, aber in freiem Zustande nicht bekannt.

Silicate

heissen allgemein die Salze der verschiedenen Kieselsäuren, der einfachen, wie der Polykieselsäuren. Die Silicate sind in der Natur ausserordentlich verbreitet; sie gehören zu den Hauptbestandteilen der festen Erdkruste und deren Erhebungen, wo sie ganze Gebirgszüge bilden.

Für ein Silicat kann man in der Regel keine bestimmte Molecularformel setzen, weil dieselbe von Mineral zu Mineral variiert. Man giebt gewöhnlich nur an, wie viel Säure in Form von Kieselsäureanhydrid ($Si O_2$), wie viel Basis in Form von Metalloxyd und wie viel Konstitutions- oder Krystallwasser das betreffende Silicat auf Grund der Analyse enthält.

Von den Silicaten sind mehr oder minder wichtig: Natriumsilicat (Natronwasserglas), Kaliumsilicat (Kaliwasserglas), Berylliumsilicat, Magnesiumsilicat, Calciumsilicat, Zinksilicat (gemeiner Galmei), Aluminiumsilicat, Bleisilicat, Ferro- und Ferrisilicat, Nickelsilicat und Kobaltsilicat. Einige dieser Silicate sind weniger an sich, sondern vielmehr als Bestandteile von Doppelsilicaten wichtig; zu den letzteren sind u. a. zu zählen: Asbest, Feldspath, Glimmer und Granit. Die Silicate sind in Wasser unlöslich; ausgenommen Natrium- und Kaliumsilicat, die sich in Wasser leicht lösen, welche Lösung Natron- resp. Kaliwasserglas heisst. In Flusssäure (Fl H) sind alle Silicate löslich.

Aufschliessen

nennt man in der analytischen Chemie die Ueberführung der unlöslichen Silicate in lösliche. Das geschieht durch Zusammenschmelzen der unlöslichen Silicate mit Natrium-Kaliumcarbonat, einer Mischung von äquimolecularen Mengen (I. T. S. 52) Soda ($C O_3 Na_2$) und Pottasche ($C O_3 K_2$), wobei man lösliches Natrium-Kaliumsilicat und unlösliche Metallcarbonate erhält; aus letzteren bestimmt man die Metalle und aus ersteren die Säure.

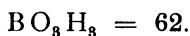


V. Sauerstoffverbindungen der fünften Gruppe der Metalloide, des Bors.

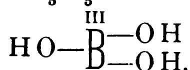
(I. T. S. 113.)

Säureanhydride		Säurehydrate	
Name	Molecularformel	Name	Molecularformel
Borsäureanhydrid	B_2O_3	*Borsäure*	BO_3H_3
		Metaborsäure	BO_2H
		Tetraborsäure	$B_4O_7H_2$

A. (Ortho-) **Borsäure.**



$$BO_3H_3 = 62.$$



$$HO-\overset{III}{B}{<}^{OH}_{OH}.$$

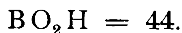
Darstellung.

Die Borsäure kommt in manchen vulkanischen Gegenden, namentlich in Toscana vor. Krystallinisch findet sie sich als Sassolin in seidenglänzenden Schuppen vor. Ferner entströmt sie dem Boden mit überhitzten Wasserdämpfen. Letztere werden in Wasser geleitet und kondensiert. Die Lösung wird bei einer mittlern Temperatur von etwa 50—60° konzentriert, wobei die Borsäure auskrystallisiert.

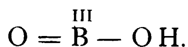
Eigenschaften.

Borsäure (BO_3H_3) bildet in reinem Zustande weissglänzende, kleine, krystallinische Schuppen, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen. Sie besitzt die Fähigkeit, ähnlich wie die Phosphorsäure und Kieselsäure, unter Abspaltung von Wasser Kondensationsprodukte zu bilden.

B. **Metaborsäure.**



$$BO_2H = 44.$$



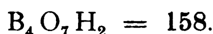
$$O = \overset{III}{B} - OH.$$

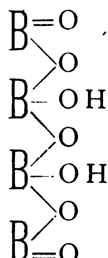
Dieselbe entsteht, wenn man Borsäure auf 100° erhitzt, wobei jedes Molecül Borsäure (BO_3H_3) ein Molecül Wasser (H_2O) abgiebt und in Metaborsäure übergeht (II. T. S. 125):



$$BO_3H_3 = BO_2H + H_2O.$$

C. Tetraborsäure.


$$B_4O_7H_2 = 158.$$

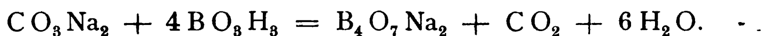


Dieselbe entsteht, wenn man Borsäure auf 140° erhitzt, wobei je vier Molecüle Borsäure (BO_3H_3) je fünf Molecüle Wasser (H_2O) abspalten und in Tetraborsäure übergehen:


$$4BO_3H_3 = B_4O_7H_2 + 5H_2O.$$

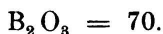
Die Salze der Borsäure (BO_3H_3) heissen *Borate*, die der Metaborsäure (BO_2H) *Metaborate* und diejenigen der Tetraborsäure ($B_4O_7H_2$) *Tetraborate*.

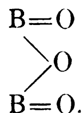
Borsäure (BO_3H_3) ist eine so schwache Säure, dass sie nur noch mit starken Basen Salze zu bilden vermag, die aber unbeständig sind und in Metaborate übergehen. Auch letztere halten sich nicht und gehen schon unter dem Einflusse der Kohlensäure in Tetraborate über. Wenn man z. B. Borsäure in eine heisse konzentrierte Sodalösung (CO_3Na_2) einträgt, so krystallisiert zuletzt Natriumtetraborat, Borax, aus:


$$CO_3Na_2 + 4BO_3H_3 = B_4O_7Na_2 + CO_2 + 6H_2O.$$

Der Borax ist zugleich das wichtigste Salz, das man von der Borsäure erhält.

D. Bortrioxyd, Borsäureanhydrid.


$$B_2O_3 = 70.$$



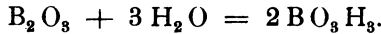
Darstellung.

Wenn man Borsäure (BO_3H_3) glüht, so giebt sie Wasser (H_2O) ab und geht in das Anhydrid über:



$$2 BO_3H_3 = B_2O_3 + 3 H_2O.$$

Das Borsäureanhydrid ist eine amorphe glasige Masse, die sich in Wasser zu Borsäure löst:



$$B_2O_3 + 3 H_2O = 2 BO_3H_3.$$

Reaktion auf Borsäure.

Wenn man Borsäure (BO_3H_3) oder mit Schwefelsäure (SO_4H_2) angesäuerte Salze der Borsäuren in einer Schale mit Alkohol (C_2H_5OH) übergiesst und letzteren anzündet, so erhält man, namentlich beim Umrühren mit einem Glasstabe, eine hübsch grün gesäumte Flamme, die unter den Umständen für die Borsäure charakteristisch ist.

Das freie Bor ähnelt seinen Nachbarn, den Gliedern der Kohlenstoffgruppe (I. T. S. 113—114), während es in seinen Verbindungen mehr mit der Stickstoffgruppe übereinstimmt.

Nach der diesem Buche zu Grunde liegenden Einteilung würden noch von den Metalloiden die Halogen- und Schwefelverbindungen hieher gehören, in denen einerseits die Minimalvalenz, wie in den Wasserstoffverbindungen, und anderseits die Maximalvalenz, wie in den höchsten Sauerstoffverbindungen, zum Ausdrucke kommt. Allein aus Mangel an Raum müssen dieselben in den dritten Teil hinübergenommen werden, wie sie auch in meinem Unterrichte häufig aus Mangel an Zeit im dritten Teile, unmittelbar vor den Metallen behandelt werden.

Berichtigungen.

Seite 30, Zeile 6 von unten soll der Titel heissen: *E. **Chlorperoxyd.**

Seite 73, Zeile 20 von unten lies Gay-Lussac-Turm statt Glover-Turm.




3 2044 102 951 928